



⑤

Deutsche Kl.: 12 o, 27  
12 q, 14/04; 12 q, 24; 12 q, 26; 12 p, 2;  
12 o, 21; 12 q, 31/02; 12 o, 25;  
12 o, 19/03; 45 I, 9/24; 45 I, 9/12

⑩

⑪

**Offenlegungsschrift 2 335 347**

⑫

Aktenzeichen: P 23 35 347.1-42

⑬

Anmeldetag: 11. Juli 1973

⑭

Offenlegungstag: 14. Februar 1974

Ausstellungspriorität: —

⑳

Unionspriorität

㉑

Datum: 11. Juli 1972 19. April 1973

㉒

Land: Japan

㉓

Aktenzeichen: 69805-72 44809-73

㉔

Bezeichnung: Substituierte Acetatverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Pestizide

㉕

Zusatz zu: —

㉖

Ausscheidung aus: —

㉗

Anmelder: Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka (Japan)

Vertreter gem. § 16 PatG: Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

㉘

Als Erfinder benannt: Erfinder wird später genannt werden

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2335 347

BEST AVAILABLE COPY

2335347

u.Z.: K 374 (Vo/kä)

Case S-1-9800C(F-11141)

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED,  
Osaka, Japan

---

" Substituierte Acetatverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Pestizide "

---

Priorität: 11. Juli 1972, Japan, Nr. 69805/72  
19. April 1973, Japan, Nr. 44809/73

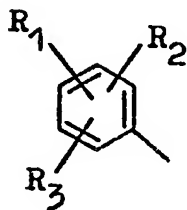
---

Die Erfindung betrifft neue substituierte Acetatverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Pestizide, insbesondere zur Bekämpfung von Arthropoden.

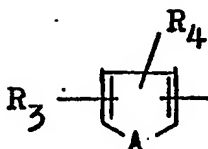
Die substituierten Acetatverbindungen der Erfindung haben die allgemeine Formel I



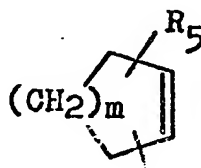
in der Y eine Gruppe der allgemeinen Formel II, III, IV oder V



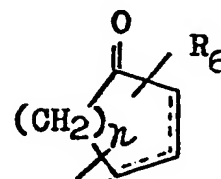
(II)



(III)



(IV)



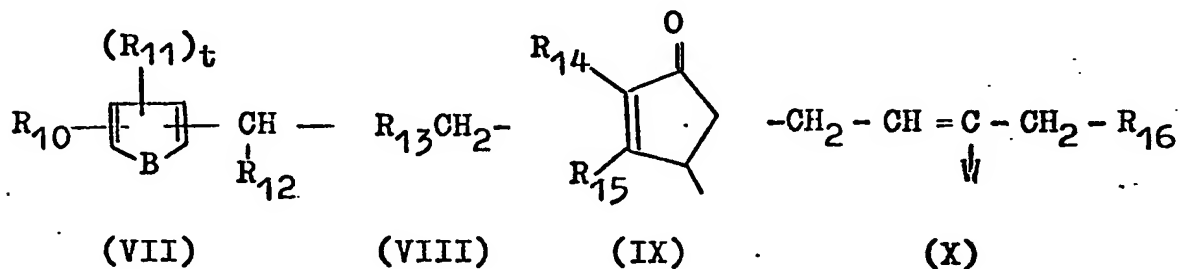
(V)

409807/1106

ist, in der  $R_1$  und  $R_2$  ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Cyan- oder Nitrogruppe, einen niederen Alkyl-, niederen Alkenyl-, niederen Alkinyl-, niederen Alkoxy-, niederen Alkoxyalkyl-, einen halogensubstituierten niederen Alkyl-, einen halogensubstituierten niederen Alkenyl-, einen halogensubstituierten niederen Alkinyl-, einen niederen Alkylmercapto- oder einen niederen Alkylsulfoxylrest, einen Acyl-, Acyloxy-, niederen Alkoxycarbonyl-, niederen Alkenyloxycarbonyl- oder niederen Alkinyloxycarbonylrest oder zusammen eine Methylendioxy-, Tetramethylen- oder Trimethylengruppe,  $R_3$  und  $R_4$  ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Cyan- oder Nitrogruppe, einen niederen Alkyl-, niederen Alkenyl-, niederen Alkinyl-, niederen Alkoxy-, niederen Alkoxyalkyl-, einen halogensubstituierten niederen Alkyl-, einen halogensubstituierten niederen Alkenyl-, einen halogensubstituierten niederen Alkinyl-, einen niederen Alkylmercapto- oder niederen Alkylsulfoxylrest, einen Acyl-, Acyloxy-, niederen Alkoxycarbonyl-, niederen Alkenyloxycarbonyl- oder niederen Alkinyloxycarbonylrest, A ein Sauerstoff- oder Schwefelatom,  $R_5$  ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Cyan- oder Nitrogruppe oder einen niederen Alkylrest, m eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 3,  $R_6$  ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Cyan- oder Nitrogruppe oder einen niederen Alkylrest, n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 3 und die gestrichelte Linie in der Formel V eine Doppelbindung bedeutet, die isoliert oder konjugiert zur Carbonylgruppe steht, oder Y eine substituierte Äthylengruppe der allgemeinen Formel VI



darstellt, in der die Reste  $R_7$ ,  $R_8$  und  $R_9$  Wasserstoffatome, niedere Alkyl-, niedere Alkenyl- oder niedere Alkinyllreste, Halogenatome, Acyl- oder Acyloxyreste bedeuten, Z einen unverzweigten oder verzweigten niederen Alkylrest, einen niederen Alkenyl-, niederen Alkinyll- oder niederen Alkoxyrest, eine Cyangruppe, einen halogensubstituierten niederen Alkyl-, einen halogensubstituierten niederen Alkenyl- oder einen alicyclischen Rest mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet, X eine Gruppe der allgemeinen Formel VII, VIII, IX oder X



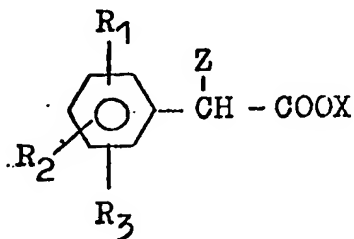
ist, in der  $R_{10}$  eine Allyl-, Propargyl-, Benzyl-, Thenyl-, Furylmethyl-, Phenoxy- oder Phenylmercaptogruppe,  $R_{11}$  ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Methyl- oder Trifluormethylgruppe oder  $R_{10}$  und  $R_{11}$  zusammen eine Trimethylen- oder Tetramethylengruppe bilden,  $R_{12}$  ein Wasserstoffatom, eine Äthynyl- oder Cyangruppe bedeutet, t den Wert 1 oder 2 hat, B ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Gruppe  $-CH=CH-$ ,  $R_{13}$  eine Phthalimid-, Thiophthalimid-, Di- oder Tetrahydrophthalimid- oder Dialkylmaleinimidgruppe,  $R_{14}$  eine Allyl-, Propargyl-, Benzyl- oder Alkadienylgruppe,  $R_{15}$  ein Wasserstoffatom oder



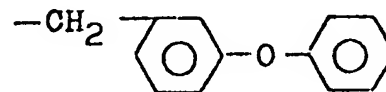
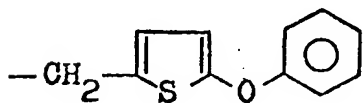
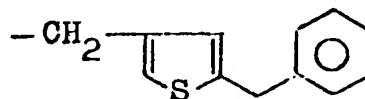
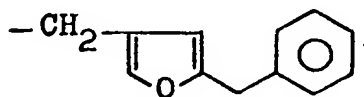
eine Methylgruppe,  $R_{16}$  eine Phenyl-, Thienyl- oder Furylgruppe und W eine Methylgruppe oder ein Halogenatom bedeutet.

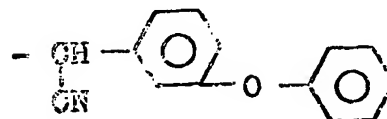
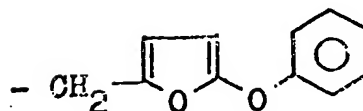
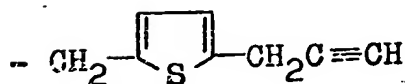
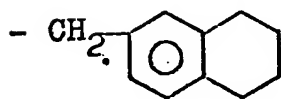
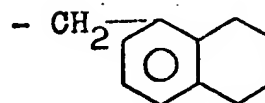
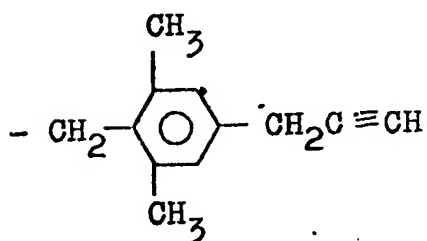
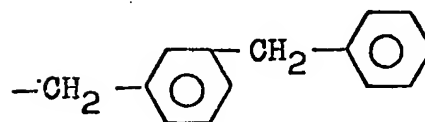
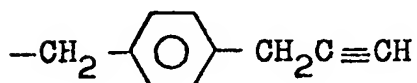
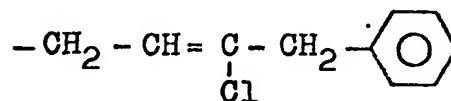
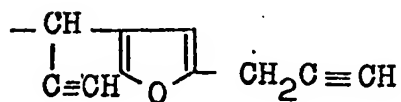
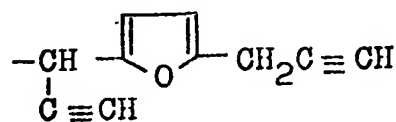
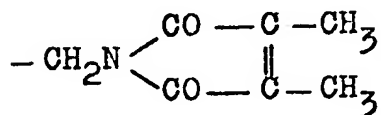
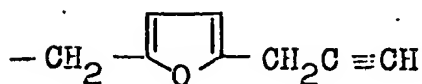
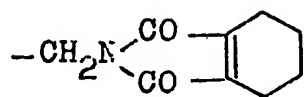
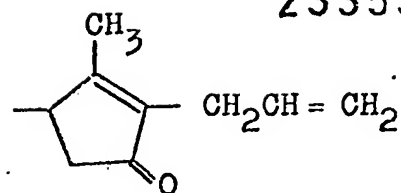
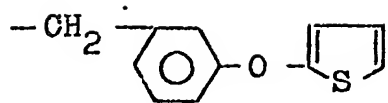
Bevorzugte Acetatverbindungen der Erfindung sind:

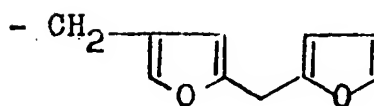
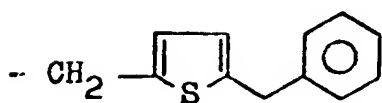
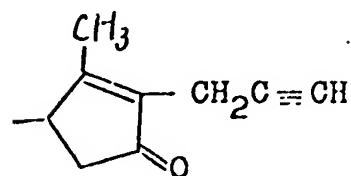
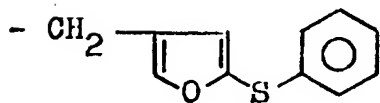
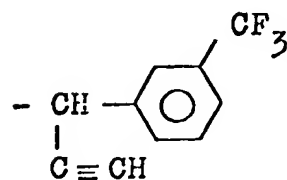
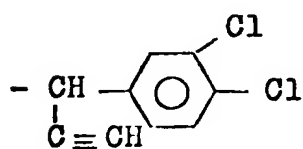
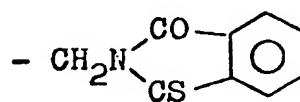
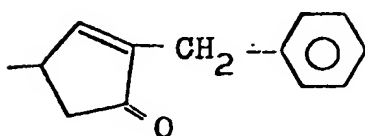
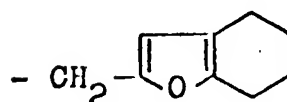
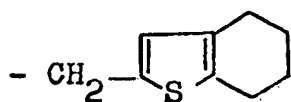
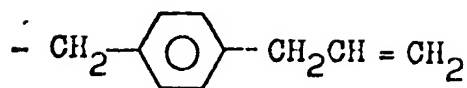
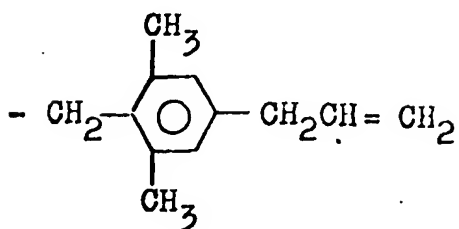
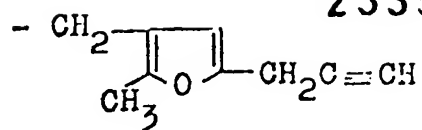
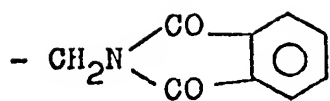
1) Verbindungen der allgemeinen Formel



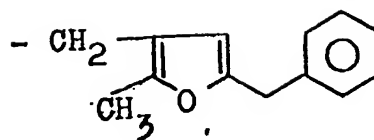
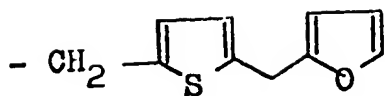
in der  $R_1$  ein Wasserstoffatom, eine Methoxy-, Äthoxy-, Acetoxy-, Methylsulfinyl-,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-, Trifluormethyl-, Allyl-, Acetyl-, Äthoxycarbonyl-, Methylendioxy-, Methylmercapto-, Trimethylen- oder Tetramethylengruppe, ein Chlor-, Fluor- oder Jodat, eine Isopropenyl-, Propargyl-, Methoxymethyl-, Äthoxymethyl-, Chloräthylen-, Chlorallyl-, Butyryl-, Butylmercapto-, Allyloxycarbonyl-, Nitro- oder Methoxycarbonylgruppe,  $R_2$  ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom eine Methyl- oder Methoxygruppe,  $R_3$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, Z eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-, Äthoxy-, Allyl-, Bromäthyl-, Cyclohexyl-, Cyclopropylmethyl-, Isopropenyl-, Propargyl-, Trifluormethyl- oder Cyangruppe und X eine Gruppe der Formel:



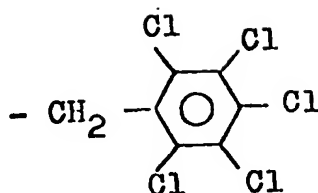




2335347

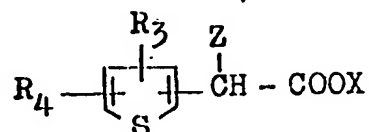


oder

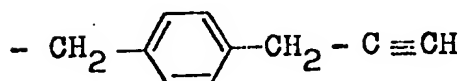
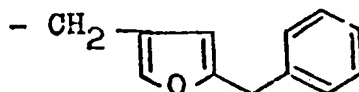
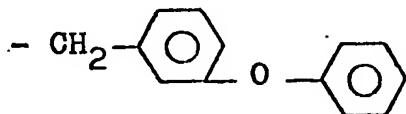


bedeutet:

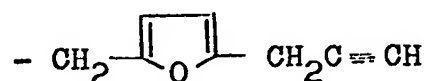
2) Acetatverbindungen der allgemeinen Formel



in der  $\text{R}_3$  ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Allyl-, Methoxycarbonyl- oder Acetylgruppe,  $\text{R}_4$  ein Wasserstoffatom, Z eine Äthyl-, Propyl- oder Allylgruppe und X eine Gruppe der Formel





oder





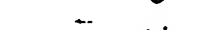
bedeutet;

409807/1186

$$\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{CH} - \text{COOX} \\ | \\ \text{O} \end{array}$$

$\text{---CH}_2\text{---}$  
 $\text{---CH}_2\text{---}$  

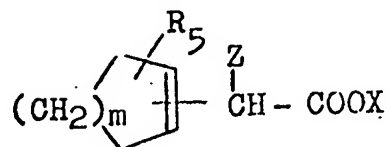
$\text{---CH}_2\text{---}$  
 $\text{---O---}$  

oder 

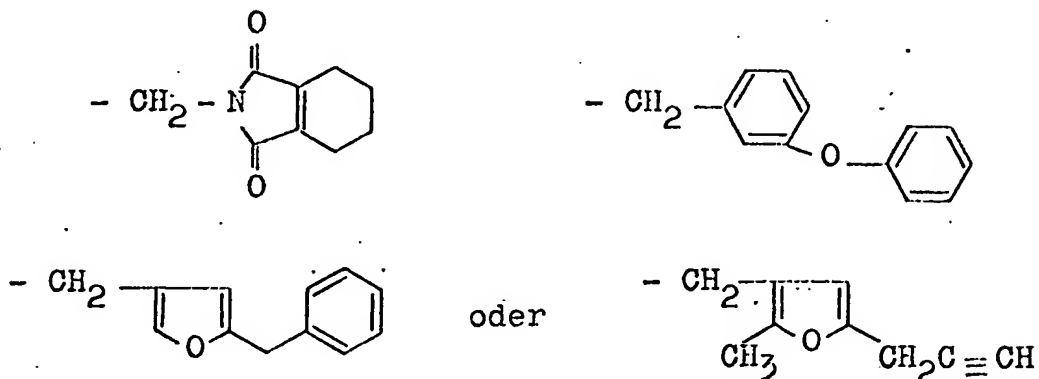
$$\begin{array}{c} R_8 \quad R_9 \\ \diagdown \quad / \\ C \\ / \quad \backslash \\ R_7 \quad CH - COOX \end{array}$$
$$\begin{array}{ll}
 -\text{CH}_2-\text{[furan ring]}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 & -\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 -\text{CH}_2-\text{[furan ring]}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} & \text{oder} \\
 & -\text{CH}(\text{CN})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5
 \end{array}$$

409807 / 1186

5) Acetatverbindungen der allgemeinen Formel

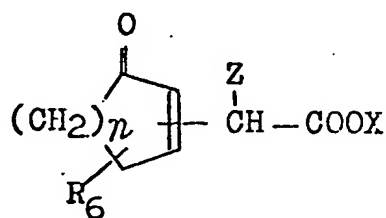


in der  $\text{R}_5$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,  $m$  eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2,  $Z$  eine Methyl-, Propyl-, Allyl- oder Propargylgruppe und  $X$  eine Gruppe der Formel

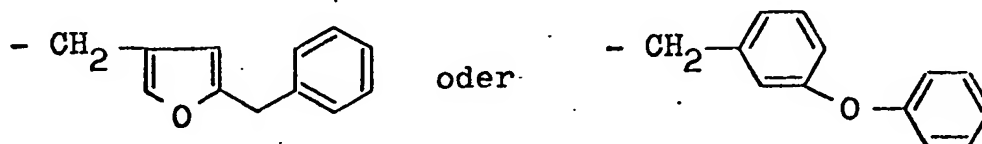


bedeutet; .

6) Acetatverbindungen der allgemeinen Formel

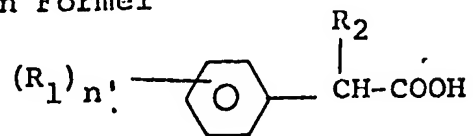


in der  $\text{R}_6$  eine Methylgruppe bedeutet,  $n$  den Wert 1 hat,  $Z$  eine Äthyl- oder Propylgruppe und  $X$  eine Gruppe der Formel



darstellt.

Besonders wirksame Verbindungen der Erfindung sind Phenyl-essigsäureester, die durch Umsetzen von Phenylessigsäuren der allgemeinen Formel



mit einem Alkohol der Pyrethrumverbindungen bzw. Pyrethrum-inhaltsstoffe erhalten werden. In dieser allgemeinen Formel bedeutet  $R_1$  einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, einen unverzweigten oder verzweigten Alkoxyrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom oder eine Thiomethylgruppe und zwei der Reste  $R_1$  können eine Trimethylen-, Tetramethylen- oder Methylendioxygruppe bilden.  $n'$  ist eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4 und  $R_2$  bedeutet einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Allyl-, Propargyl- oder Isopropenylgruppe. Diese Ester zeichnen sich durch niedrige Warmblütertoxizität und hohe insektizide Wirkung aus. Die Aktivität beruht vermutlich auf dem Phenylessigsäurerest des Moleküls. Daher sind diese Phenylessigsäuren wichtige Zwischenprodukte der Erfindung.

Seit der Einführung von BHC und DDT als Pestizide wurden auf diesem Gebiet erhebliche Fortschritte gemacht. Phosphorverbindungen, Carbamate und natürliche und synthetische Pyrethrumverbindungen gestatten es, die Ernteerträge zu erhöhen. Diese landwirtschaftlichen Chemikalien verursachen jedoch Umweltverschmutzung. Ferner haben zahlreiche Schadinsekten eine Resistenz gegen Pestizide entwickelt. Pestizide sollen eine niedrige Toxizität haben, geringe Rückstände hinterlassen und sich rasch zersetzen. Sie sollen sich bei ihrem Eingang in den biologischen Kreislauf in ungiftige Verbindungen verwandeln. Ferner sollen Pestizide keine Schwermetalle oder Halogenatome enthalten und sich hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammensetzen.

Nach langwierigen Untersuchungen wurden die Acetatverbindungen der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel I entwickelt, die brauchbare Pestizide mit starker Selektivität darstellen.

Von den bisher bekannten pestizidwirksamen Estern, z.B. den Phosphorsäureestern und Chrysanthemumcarbonsäureestern, glaubte man, daß ihre Aktivität auf der Grundstruktur der Phosphorsäure bzw. der Cyclopropancarbonsäure beruht. Die Phosphorsäureester enthalten ein doppelt gebundenes Schwefel- oder Sauerstoffatom an einem fünfwertigen Phosphoratom, während die Chrysanthemumcarbonsäureester als wesentliches Strukturelement einen dreigliedrigen Ring enthalten. Die pestizide Aktivität hängt von der Art der Reste an den wesentlichen Strukturelementen ab.

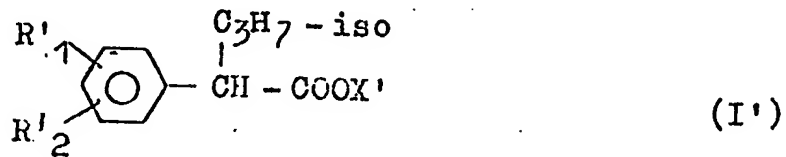


In den Verbindungen der Erfindung stellt die Säurekomponente der allgemeinen Formel XI

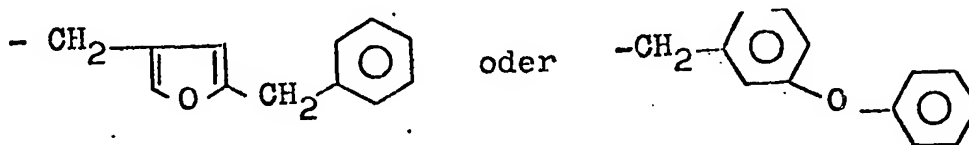


eine wichtige aktive Grundstruktur dar. Ihre wesentliche Struktur wird durch ein Wasserstoffatom in der  $\alpha$ -Stellung der Estergruppe, einen geeigneten Substituenten Z und einen Substituenten Y vervollständigt, die durch ihre ebene Struktur gekennzeichnet sind. Der Alkoholrest der erfindungsgemäßen Ester der allgemeinen Formel I entspricht dem Alkoholrest der bekannten Chrysanthemumcarbonsäureester, wie aus den Beispielen der nachstehend beschriebenen Verbindungen hervorgeht. Durch geeignete Wahl der entsprechenden Säurekomponente und der Alkoholkomponenten lassen sich die verschiedensten Wirkungen steuern, wie rasches Einsetzen der Wirkung, Permeabilität, Eindringen in lebende Pflanzen, restliche Aktivität, pestizide Wirkung, Störung der Metamorphose, Sterilisation oder Unterdrücken der Eiablage. Auch hinsichtlich des pestiziden Wirkungsspektrums zeigen die Verbindungen der Erfindung eine selektive oder nicht selektive Wirkung gegenüber Insekten der Gattung Coreoptera, Lepidoptera, Diptera, Orthoptera, Hemiptera, Homoptera und Acarus, je nach der speziellen Kombination der Säurekomponente und der Alkoholkomponente. Die Verbindungen der Erfindung können auch zur Bekämpfung anderer Schadinsekten, wie Nematoden, verwendet werden. Ein weiteres wichtiges Merkmal der Verbindungen der Erfindung sind ihre Aktivität gegenüber Schadinsekten, die gegenüber den gegenwärtig verwendeten Pestiziden resistent sind, und ihre sehr niedrige Toxizität gegenüber Warmblütern und Menschen.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß die Acetatverbindungen der allgemeinen Formel I'



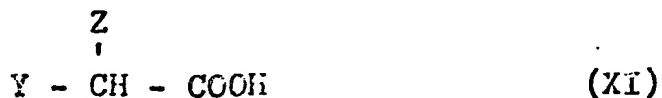
in der  $\text{R}'_1$  einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}'_2$  ein Wasserstoffatom oder  $\text{R}'_1$  und  $\text{R}'_2$  zusammen eine Methylendioxygruppe und  $\text{X}'$  eine Gruppe der allgemeinen Formel



bedeutet, eine stärkere insektizide Wirkung, Abtötungswirkung und knock-down-Wirkung besitzen als die anderen substituierten Acetatverbindungen der allgemeinen Formel I.

Dies geht aus den nachstehenden Versuchsbeispielen hervor. Die anderen Verbindungen der allgemeinen Formel I und ihre geometrischen und optischen Isomeren haben eine bessere Wirkung als die bekannten Insektizid-wirksamen Verbindungen.

Das Verfahren zur Herstellung der Acetatverbindungen der allgemeinen Formel I ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine Carbonsäure der allgemeinen Formel XI



in der Y und Z die vorstehende Bedeutung haben, oder ihr reaktionsfähiges Derivat mit einem Alkohol der allgemeinen Formel XII



(XII)

in der X die vorstehende Bedeutung hat, oder dessen reaktionsfähigem Derivat umgesetzt. Der Ausdruck "reaktionsfähiges Derivat der Säure" bedeutet ein Säurehalogenid, ein Säureanhydrid oder einen Ester eines niedrig siedenden Alkohols, ein Alkalimetallsalz, ein Silbersalz oder ein Salz eines tertiären Amins. Als reaktionsfähiges Derivat des Alkohols können z.B. die Halogenide oder Sulfonsäureester verwendet werden.

Die Acetatverbindungen der allgemeinen Formel I schließen auch optische Isomere ein, da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in der  $\alpha$ -Stellung besitzen.

Zur Herstellung der Acetatverbindungen der allgemeinen Formel I wird die Veresterung der Säure der allgemeinen Formel XI mit dem Alkohol der allgemeinen Formel XII vorzugsweise in einem geeigneten inerten Lösungsmittel bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur und unter geeigneten wasserabspaltenden Bedingungen, z.B. in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid, durchgeführt. Bei Verwendung eines Säurehalogenids als reaktionsfähigem Derivat der Säure wird die Umsetzung mit dem Alkohol bei Raumtemperatur und in Gegenwart eines Säureacceptors, z.B. eines tertiären Amins, wie Pyridin oder Triäthylamin, durchgeführt. Man erhält in hoher Ausbeute den entsprechenden Ester. Als Säurehalogenide werden die Säurechloride bevorzugt. Die Umsetzung wird vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungs-

mittels durchgeführt, wie Benzol, Toluol oder Petroläther. Bei Verwendung des Esters der Säure der allgemeinen Formel XI mit einem niedrig siedenden Alkohol, wie Methanol oder Äthanol, als reaktionsfähigem Derivat der Säure kann die entsprechende Acetatverbindung der allgemeinen Formel I in hoher Ausbeute durch Erhitzen des Esters mit dem Alkohol der allgemeinen Formel XII in Gegenwart einer Base, vorzugsweise dem Alkalimetallalkoholat, das dem niedrig siedenden Alkohol des eingesetzten Esters entspricht, oder in Gegenwart von Natriumhydrid in einem inerten Lösungsmittel, wie Toluol und unter Abtrennung des bei der Umsetzung freigesetzten niedrig siedenden Alkohols durch fraktionierte Destillation hergestellt werden.

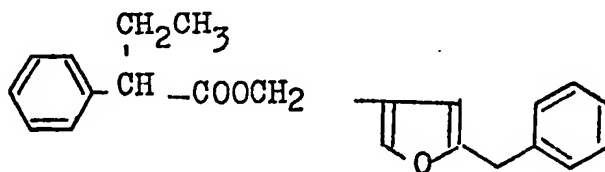
Bei Verwendung eines Säureanhydrids als reaktionsfähigem Derivat der Säure der allgemeinen Formel XI können die Acetatverbindungen der allgemeinen Formel I durch Umsetzen des Säureanhydrids mit dem Alkohol der allgemeinen Formel XII bei Raumtemperatur oder vorzugsweise unter Erhitzen und in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Toluol oder Xylol, hergestellt werden. Bei Verwendung eines Halogenids oder Sulfonsäureesters des Alkohols der allgemeinen Formel XII wird die Säure der allgemeinen Formel XI im allgemeinen in Form eines Alkalimetallsalzes, Silbersalzes oder eines Salzes mit einem tertiären Amin verwendet. Diese Salze können in situ durch Zugabe der entsprechenden Base zur Säure der allgemeinen Formel XI hergestellt werden. In diesem Fall wird vorzugsweise ein Lösungsmittel, wie Benzol, Aceton oder Dimethylformamid, verwendet, und die Umsetzung wird vorzugsweise unter Erhitzen des Reaktionsgemisches bis zum Siedepunkt oder unterhalb des Siede-

punktes des verwendeten Lösungsmittels durchgeführt. Die bevorzugten Halogenide der Alkohole der allgemeinen Formel XII sind die Chloride und Bromide.

Spezielle Beispiele für Acetatverbindungen der allgemeinen Formel I sind nachstehend angegeben:

Verbindung  
Nr.

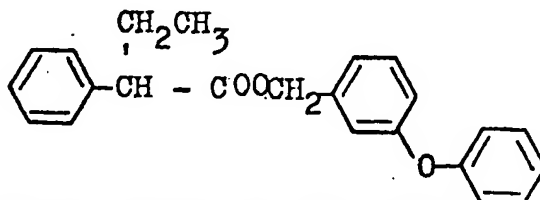
1.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-ethylphenylacetat

$n_D^{17}$  1.5545

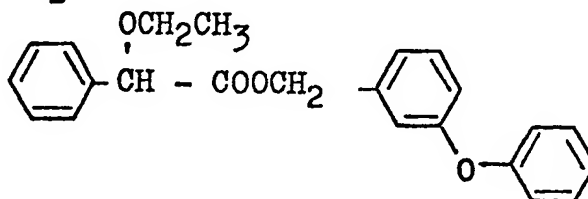
2.



3'-Phenoxybenzyl-α-ethylphenylacetat

$n_D^{22}$  1.5712

3.

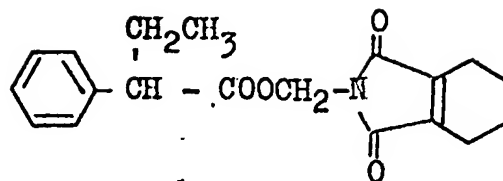


3'-Phenoxybenzyl-α-ethoxyphenylacetat

$n_D^{24}$  1.5275

2335347

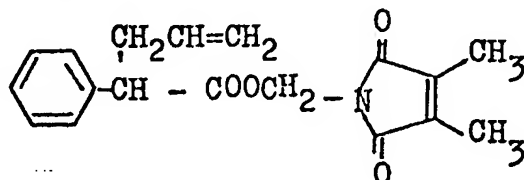
4.



3',4',5',6'-Tetrahydrophthalimidomethyl-α-ethylphenylacetat

$n_D^{22}$  1.5403

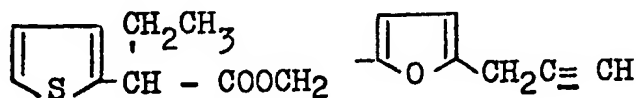
5.



Dimethylmaleimidomethyl-α-allylphenylacetat

$n_D^{22}$  1.5349

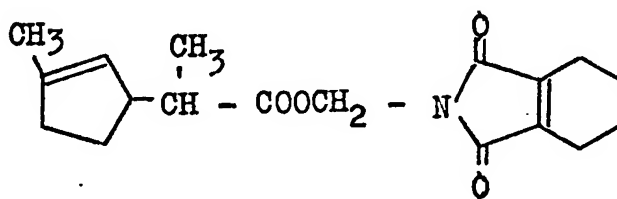
6.



5'-Propargylfurfuryl-α-ethyl-2-thienylacetat

$n_D^{22}$  1.5835

7.



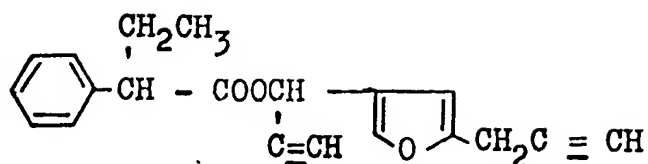
3',4',5',6'-Tetrahydrophthalimidomethyl-2-(3-methyl-2-cyclopenten-1-yl)-propionat

$n_D^{23}$  1.5648

8.

-18-

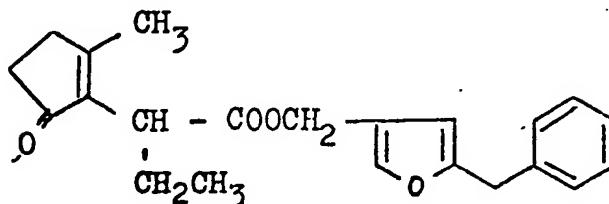
2335347



5'-Propargyl-α'-äthynyl-3'-furylmethyl-  
α-äthylphenylacetat

$n_D^{24.5}$  1.5310

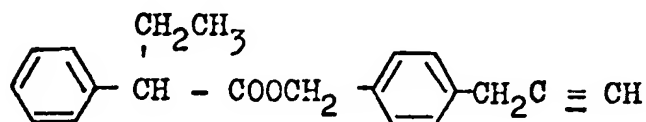
9.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-2-(3''-methyl-2''-  
cyclopentenon-2''-yl)-butyrat

$n_D^{22}$  1.5123

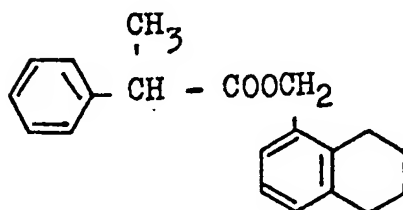
10.



4'-Propargylbenzyl-α-äthylphenylacetat

$n_D^{23}$  1.5039

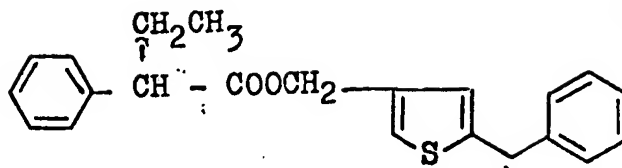
11.



5'-(1',2',3',4'-Tetrahydronaphthalenyl)-methyl-  
α-methylphenylacetat

$n_D^{24}$  1.5536

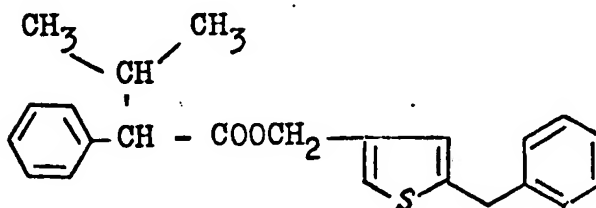
12.



5'-Benzyl-3'-thienyl-α-äthylphenylacetat

 $n_D^{22} 1.5488$ 

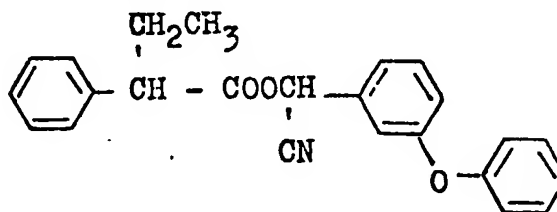
13.



5'-Benzyl-3'-thienyl-α-isopropylphenylacetat

 $n_D^{22} 1.5613$ 

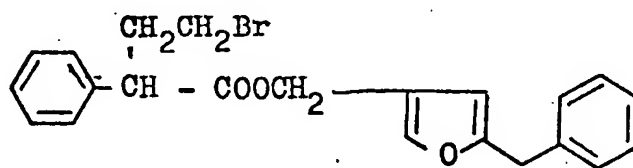
14.



3'-Phenoxy-α'-cyanbenzyl-α-äthylphenylacetat

 $n_D^{21} 1.5638$ 

15.

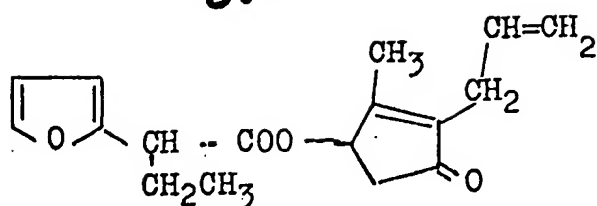


5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-(2''- bromäthyl)-phenylacetat

 $n_D^{23} 1.5911$



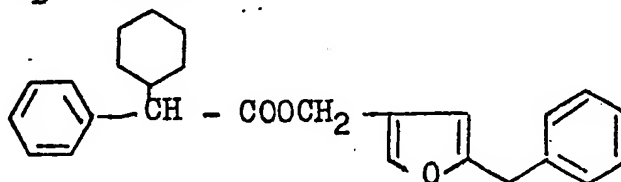
16.



2'-Allyl-3'-methyl-2'-cyclopenten-1'-on-4''-yl-α-ethyl-2-furylacetat

$n_D^{22}$  1.5118

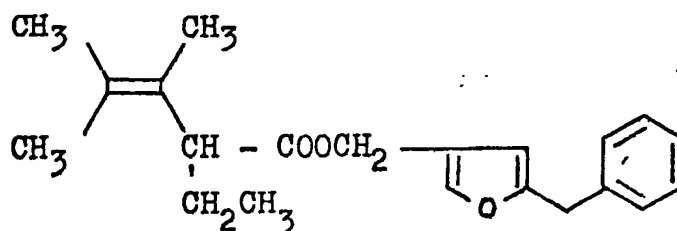
17.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-cyclohexyl-phenylacetat

m.p. 51 - 53°C

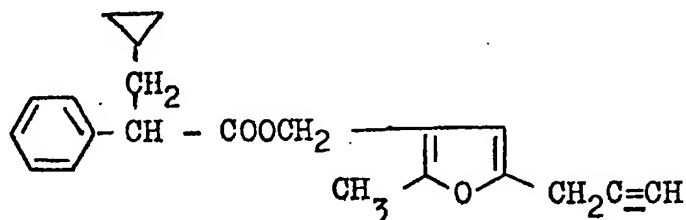
18.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-2-ethyl-3,4-dimethyl-3-pentenoat

$n_D^{23}$  1.5417

19.



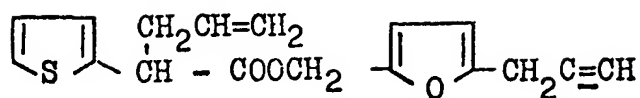
5'-Propargyl-2'-methyl-3'-furylmethyl-α-cyclopropylmethylphenylacetat

$n_D^{24}$  1.5632

- 20 -  
- 21 -

2335347

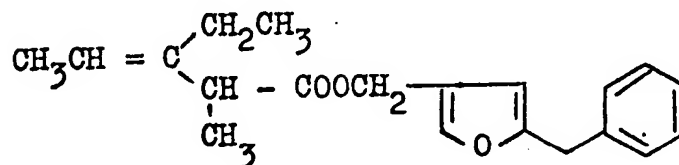
20.



5'-Propargylfurfuryl- $\alpha$ -allyl-2-thenylacetat

$n_D^{22}$  1.5274

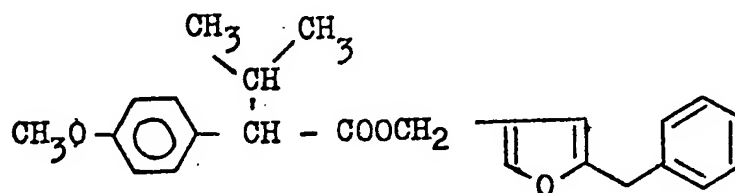
21.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-2-methyl-3-äthyl-3-(cis,trans)-pentenat

$n_D^{21}$  1.5693

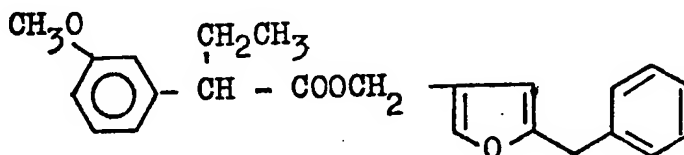
22.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl- $\alpha$ -isopropyl-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{17}$  1.5470

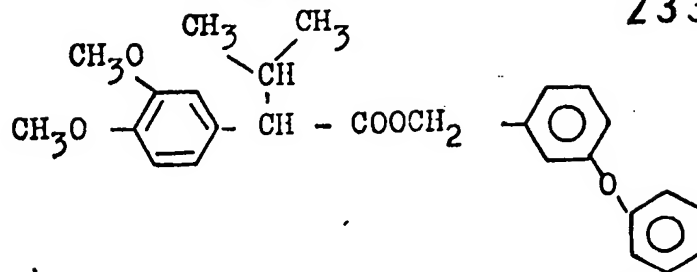
23.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl- $\alpha$ -äthyl-3-methoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5481

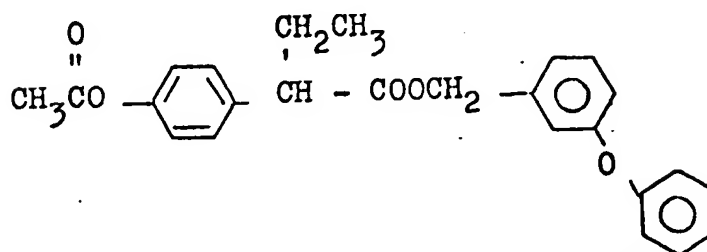
24.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropyl-3,4-dimethoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5655

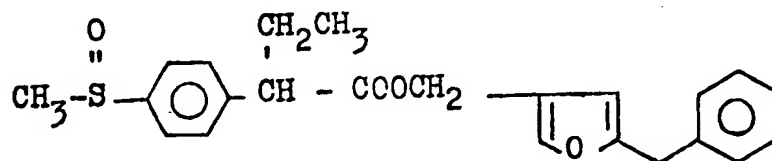
25.



3'-Phenoxybenzyl-α-ethyl-4-acetoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5621

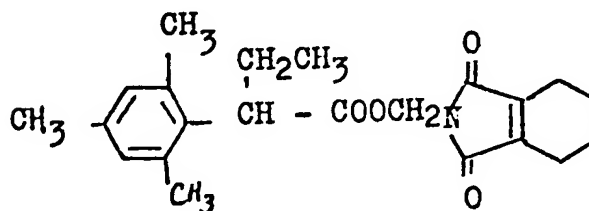
26.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-ethyl-4-methylsulfoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5448

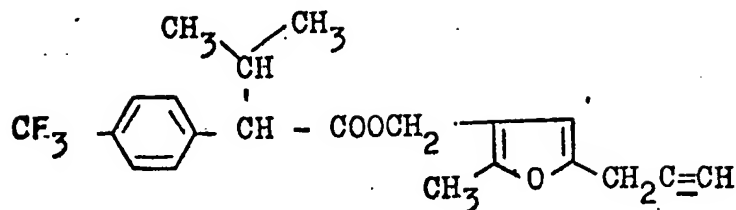
27.



3',4',5',6'-Tetrahydrophthalimidomethyl-2-ethyl-2,4,6-trimethylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5399

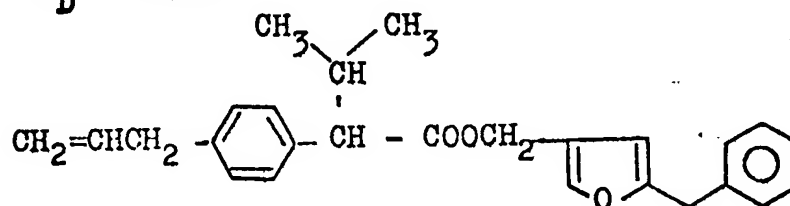
28.



5'-Propargyl-2'-methyl-3'-furylmethyl-α-isopropyl-4-trifluoromethylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5368

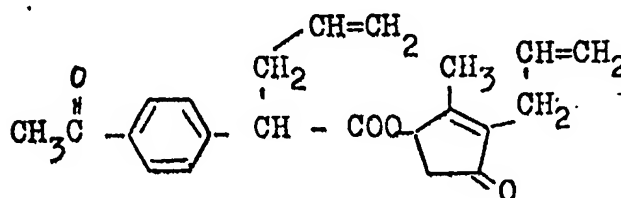
29.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropyl-4-allylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5277

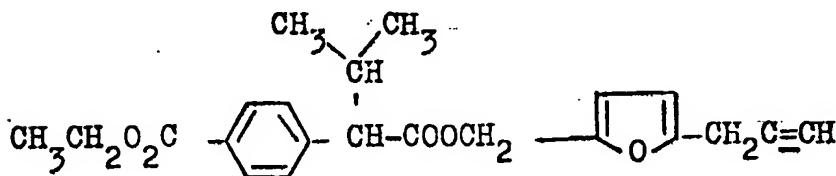
30.



2'-Allyl-3'-methyl-2'-cyclopenten-1-on-4-yl-α-allyl-p-acetylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5566

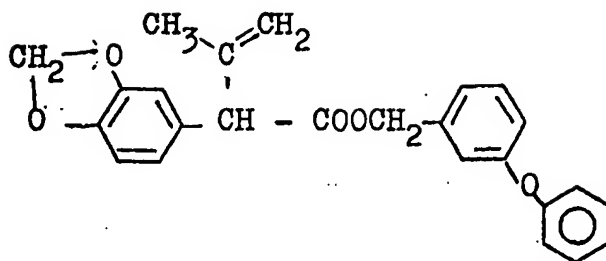
31.



5'-Propargylfurfuryl-α-isopropyl-4-carbäthoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5711

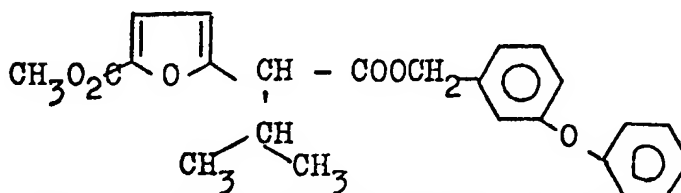
32.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-3,4-methylenedioxy-phenylacetat

$n_D^{25}$  1.5325

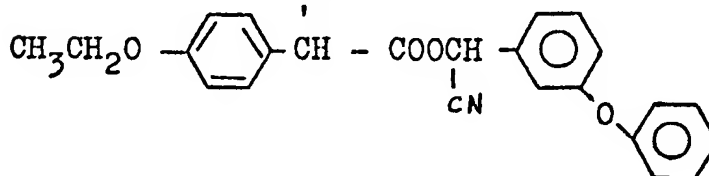
33.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropyl-5-carbomethoxy-2-furylacetat

$n_D^{25}$  1.5367

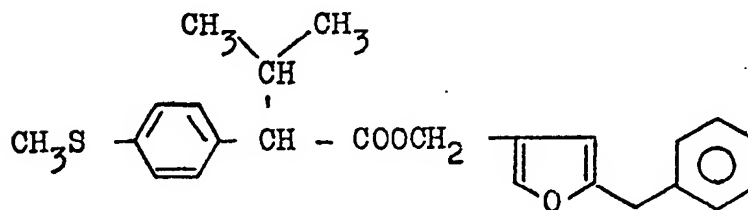
34.



3'-Phenoxy-α'-cyanbenzyl-α-isopropyl-4-äthoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5208

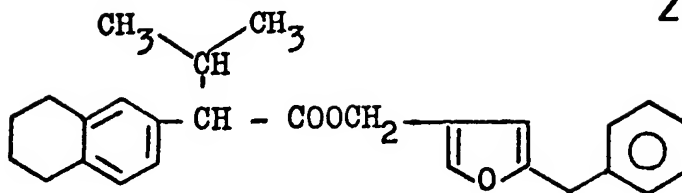
35.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropyl-4-methyl-mercaptophenylacetat

$n_D^{25}$  1.5335

36.

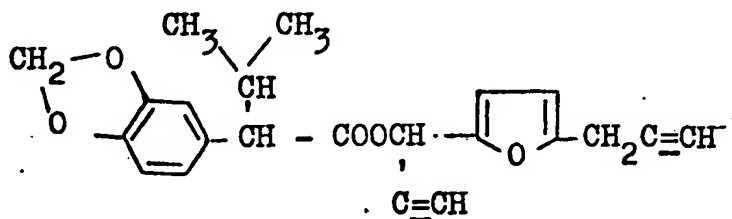


2335347

5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-6-yl-acetat

$n_D^{21}$  1.3689

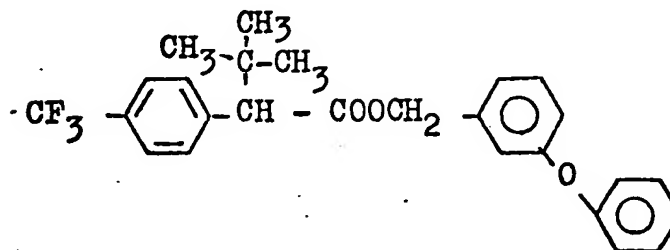
37.



5'-Propargyl-2'-(α'-äthynyl)-furylmethyl-α-isopropyl-3,4-methylenedioxyphenylacetat

$n_D^{21}$  1.5236

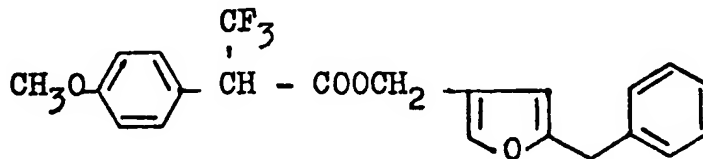
38.



3'-Phenoxybenzyl-α-t-butyl-4-trifluoromethylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5671

39.

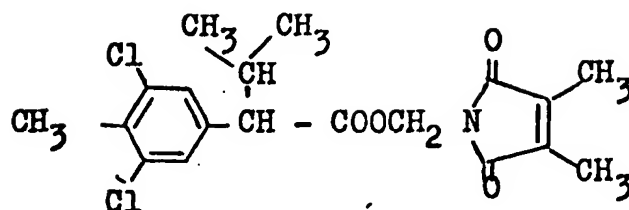


5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-trifluoromethyl-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5474

409807/1186

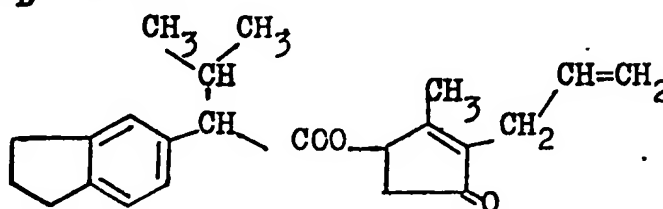
40.



Dimethylmaleimidomethyl- $\alpha$ -isopropyl-3,5-dichlor-4-methylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5239

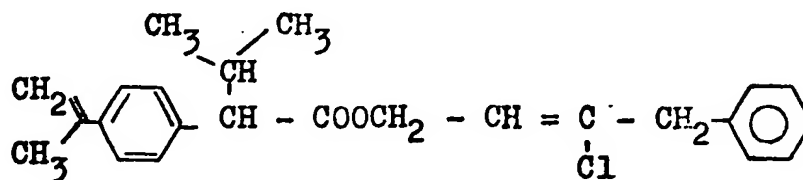
41.



2'-Allyl-3'-methyl-2'-cyclopenten-1'-on-4'-yl- $\alpha$ -isopropyl-5-indanylacetat

$n_D^{25}$  1.5753

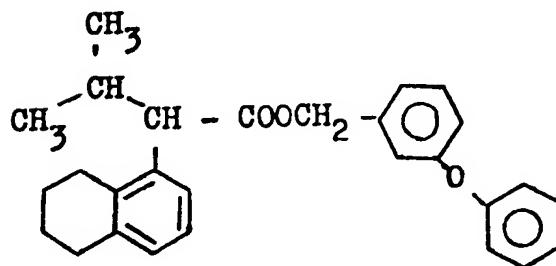
42.



4'-Phenyl-3'-chlor-2'-buten-1'-yl- $\alpha$ -isopropyl-4-isopropenylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5878

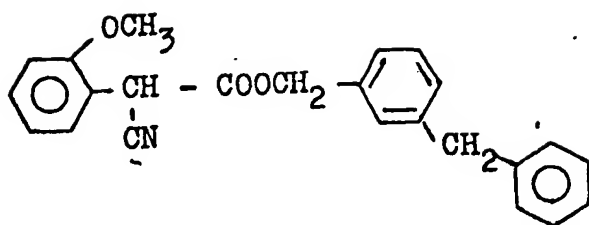
43.



3'-Phenoxybenzyl- $\alpha$ -isopropyl-5-(1,2,3,4-tetrahydro)-naphthalinylacetat

$n_D^{20}$  1.5660

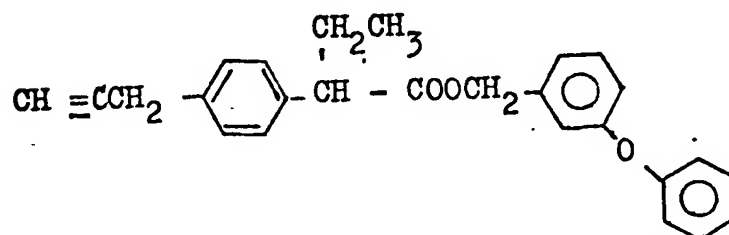
44.



3'-Benzylbenzyl-α-cyan-2-methoxyphenylacetat

$n_D^{23}$  1.5702

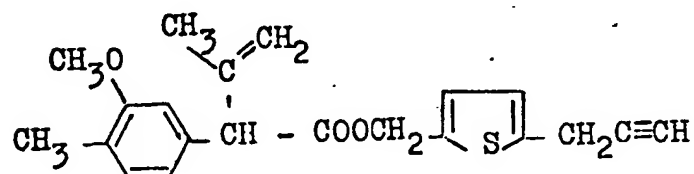
45.



3'-Phenoxybenzyl-α-ethyl-4-propargylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5513

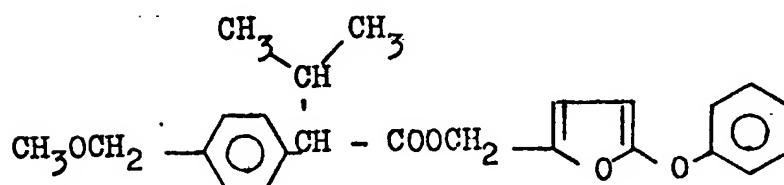
46.



5'-Propargyl-2'-thenyl-α-isopropenyl-3-methoxy-4-methylphenylacetat

$n_D^{20}$  1.5466

47.

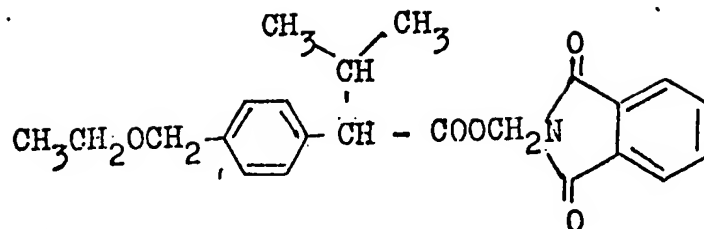


5'-Phenoxyfurfuryl-α-isopropyl-4-methoxymethylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5738



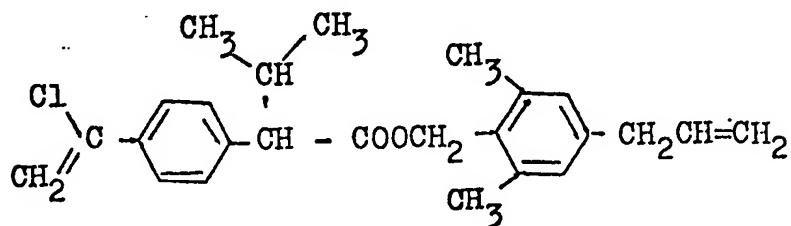
48.



Phthalimidomethyl- $\alpha$ -isopropyl-4-äthoxymethylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5221

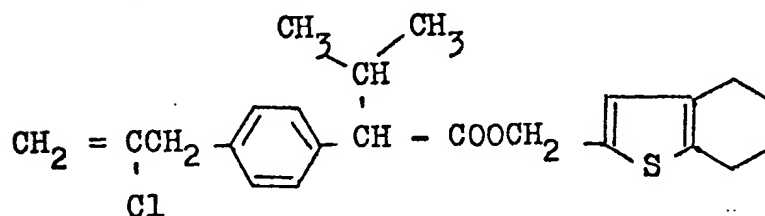
49.



2',6'-Dimethyl-4'-allylbenzyl- $\alpha$ -isopropyl-4-1"-chloräthylen-1"-yl-phenylacetat

$n_D^{25}$  1.5413

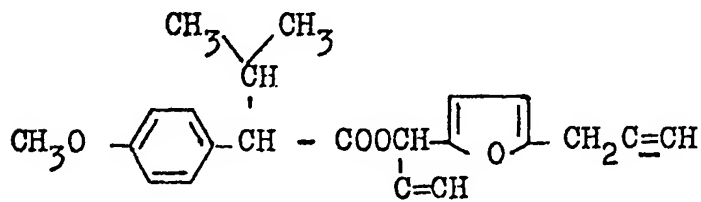
50.



4',5'-Tetramethylen-2-thienyl- $\alpha$ -isopropyl-4-(2"-chlorallyl)-phenylacetat

$n_D^{25}$  1.5239

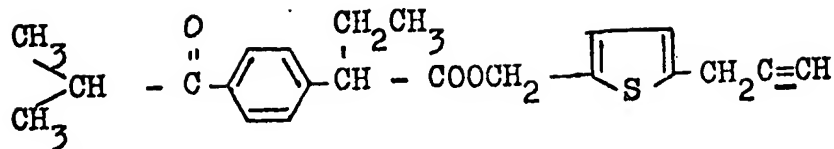
51.



5'-Propargyl-2'-( $\alpha'$ -äthynyl)-furfuryl- $\alpha$ -isopropyl-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{26}$  1.5253

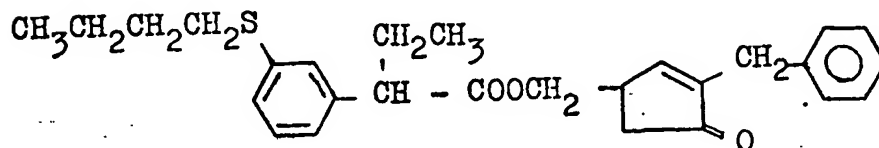
52.



5'-Propargyl-2'-thenyl-α-äthyl-4-isobutyryl-phenylacetat

$n_D^{25}$  1.5549

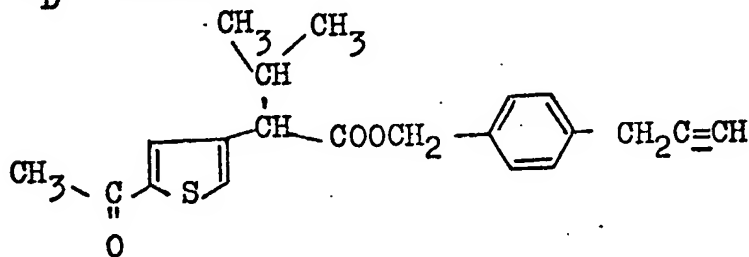
53.



2'-Benzyl-2'-cyclopenten-1'-on-4'-yl-α-äthyl-3-butylmercapto-phenylacetat

$n_D^{25}$  1.5508

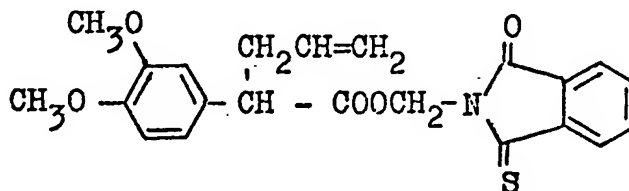
54.



4'-Propargylbenzyl-α-isopropyl-5-acetyl-3-thienylacetat

$n_D^{22}$  1.5259

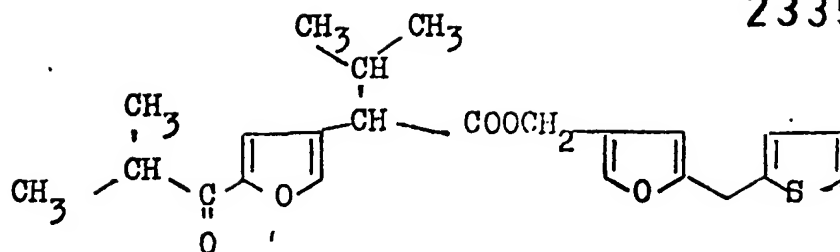
55.



Monothiophthalimidomethyl-α-allyl-3,4-dimethoxy-phenylacetat

$n_D^{19}$  1.5350

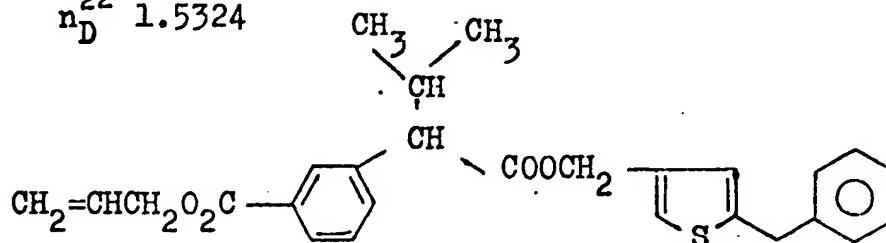
56.



5'-(2''-Thenyl)-3'-furylmethyl-α-isopropyl-3-(5-isobutyryl)-furylacetat

$n_D^{22}$  1.5324

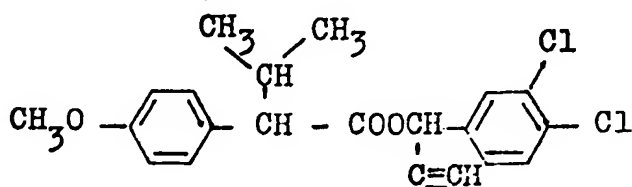
57.



5'-Benzyl-3'-thenyl-α-isopropyl-3-carballyloxy-phenylacetat

$n_D^{25}$  1.5556

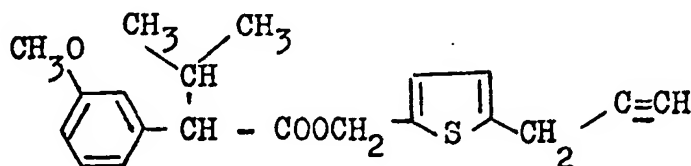
58.



3',4'-Dichlor-α'-ethynylbenzyl-α-isopropyl-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5368

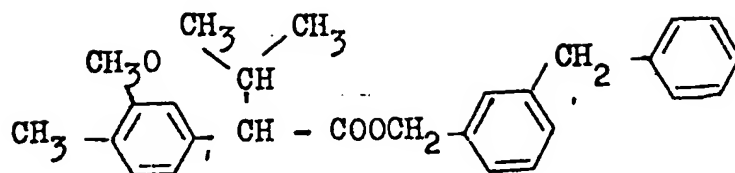
59.



5'-Propargyl-2'-thenyl-α-isopropyl-3-methoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5552

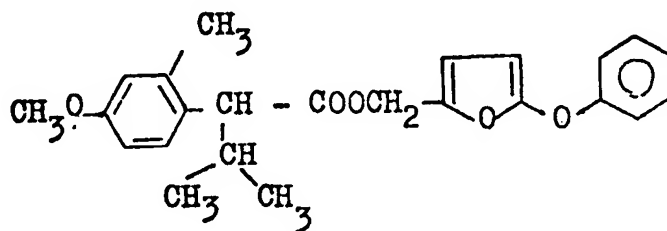
60.



3'-Benzylbenzyl-α-isopropyl-3-methoxy-4-methylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5509

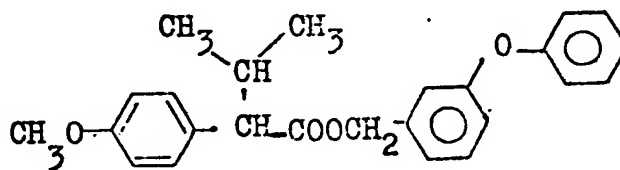
61.



5'-Phenoxyfurfuryl-α-isopropyl-2-methyl-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5501

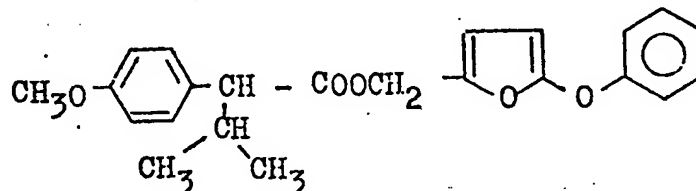
62.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropyl-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{19}$  1.5878

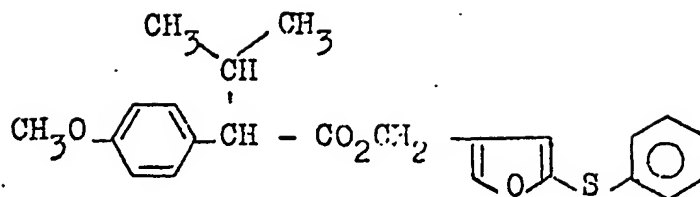
63.



5'-Phenoxyfurfuryl-α-isopropyl-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{19}$  1.5878

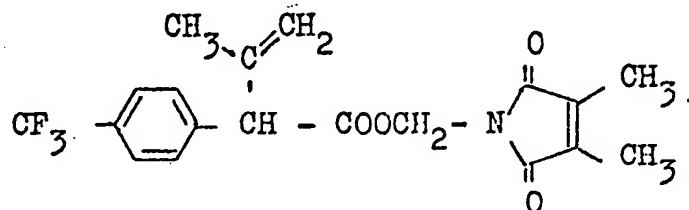
64.



5'-Phenylmercapto-3'-furylmethyl-α-isopropyl-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{16}$  1.5371

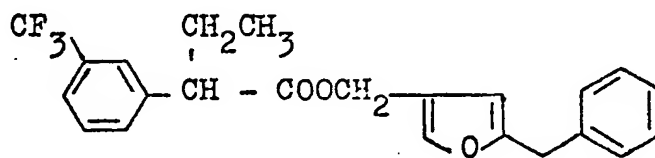
65.



Dimethylmaleimidomethyl-α-isopropenyl-4-trifluoromethylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5779

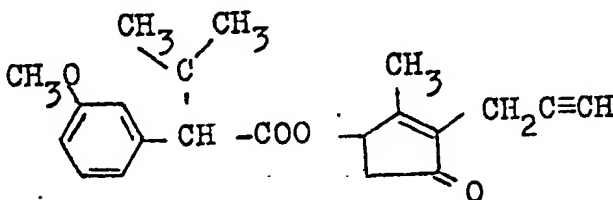
66.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-ethyl-3-trifluoromethylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5647

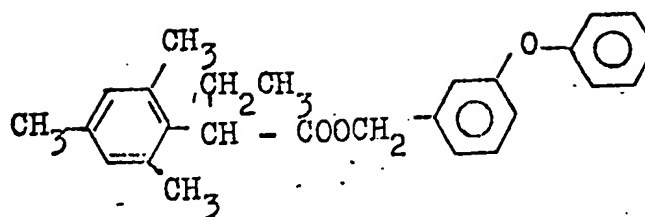
67.



2'-Propargyl-3'-methyl-2'-cyclopenten-1'-on-4'-yl-α-isopropyl-3-methoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5628

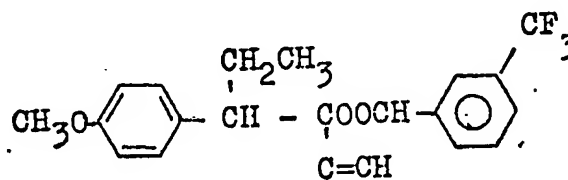
68.



3'-Phenoxybenzyl-α-ethyl-2,4,6-trimethyl-3-nitrophenylacetat

$n_D^{25}$  1.5971

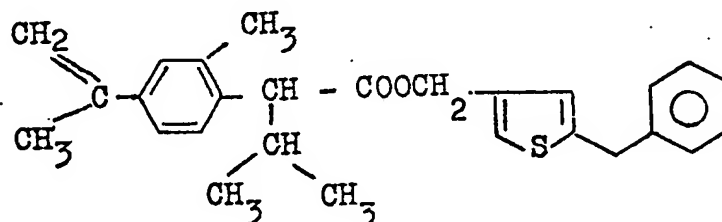
69.



3'-Trifluormethyl-α'-äthynylbenzyl-α-ethyl-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5119

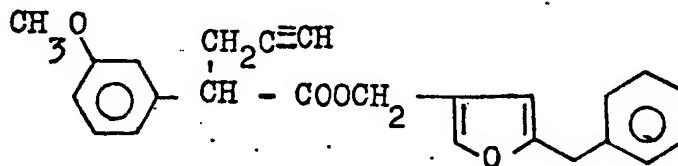
70.



5'-Benzyl-3'-thenylmethyl-α-isopropyl-2-methyl-3-isopropenylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5299

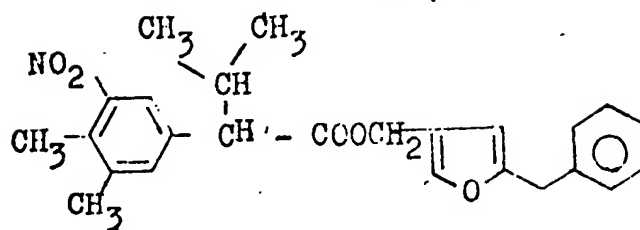
71.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-propargyl-3-methoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5478

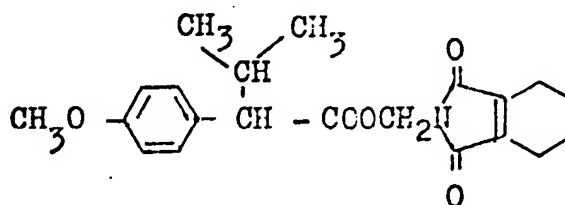
72.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropyl-3-nitro-4,5-dimethylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5371

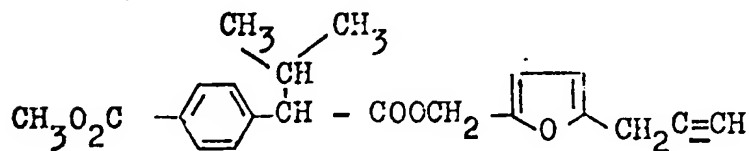
73.



3',4',5',6'-Tetrahydrophthalimidomethyl-α-isopropyl-p-methoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5365

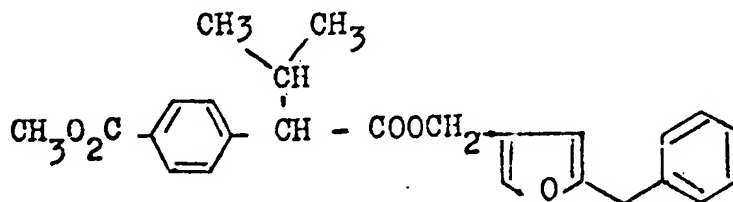
74.



5'-Propargylfurfuryl-α-isopropyl-4-carbomethoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5335

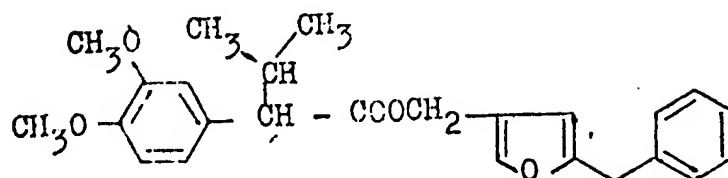
75.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropyl-4-carbomethoxyphenylacetat

$n_D^{24}$  1.5640

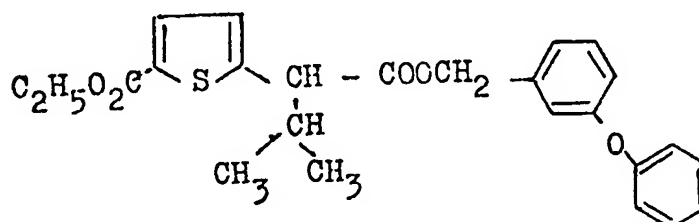
76.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropyl-3,4-dimethoxyphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5456

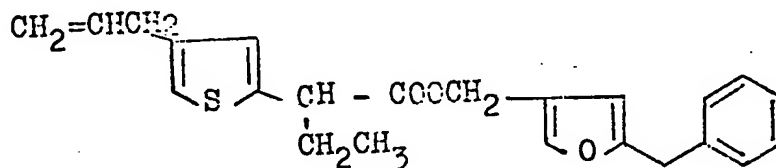
77.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropyl-5-carbomethoxy-2-thienylacetat

$n_D^{25}$  1.5777

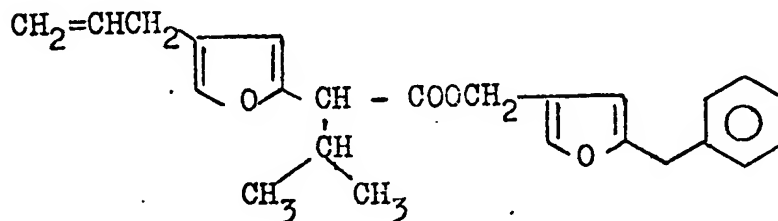
78.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-ethyl-4-allyl-2-thienylacetat

$n_D^{25}$  1.5510

79.

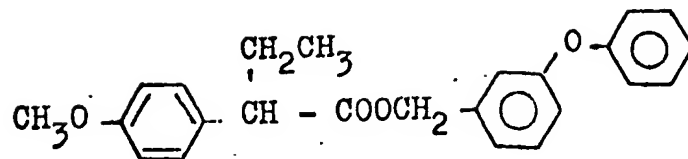


5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropyl-4-allyl-2-furylacetat

$n_D^{25}$  1.5356



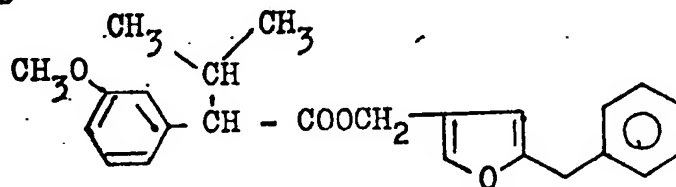
80.



3'-Phenoxybenzyl-α-ethyl-4-methoxyphenylacetat

 $n_D^{19}$  1.5671

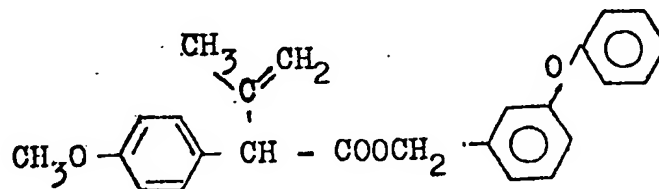
81.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropyl-3-methoxyphenylacetat

 $n_D^{16}$  1.5411

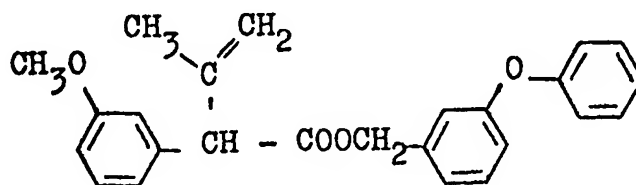
82.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-4-methoxyphenylacetat

 $n_D^{16}$  1.5798

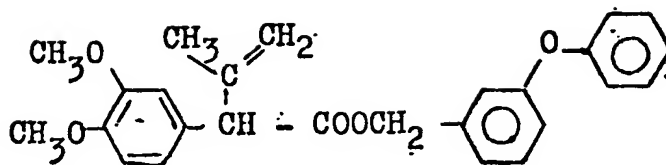
83.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-3-methoxyphenylacetat

 $n_D^{18}$  1.5687

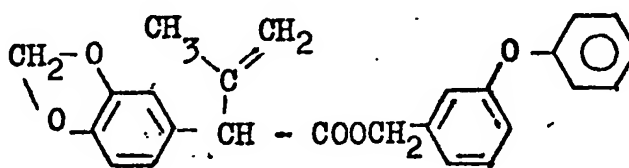
84.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-3,4-dimethoxyphenylacetat

$$n_D^{20} 1.5713$$

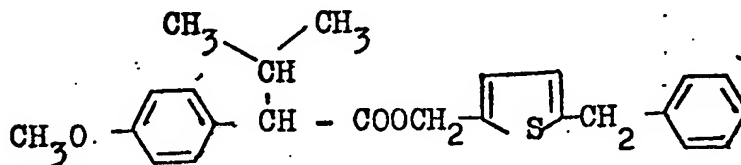
85.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-3,4-methylenedioxyphenylacetat

$$n_D^{20} 1.5535$$

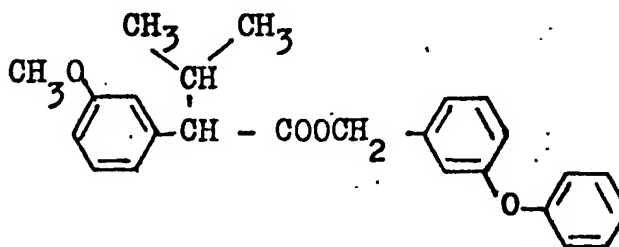
86.



5'-Benzyl-2'-thenylmethyl-α-isopropyl-4-methoxyphenylacetat

$$n_D^{20} 1.5571$$

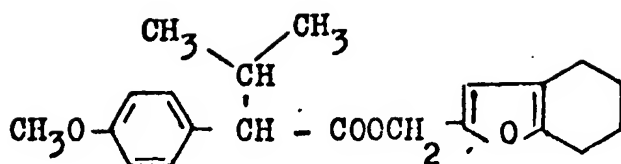
87.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropyl-3-methoxyphenylacetat

$$n_D^{17} 1.5377$$

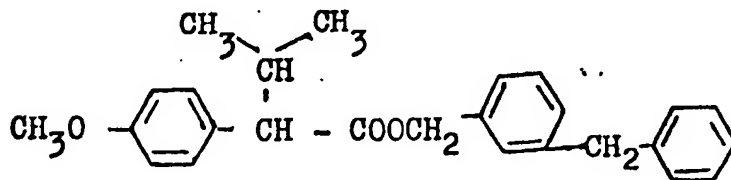
88.



4',5'-Tetramethylenfurfuryl- $\alpha$ -isopropyl-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{19}$  1.5467

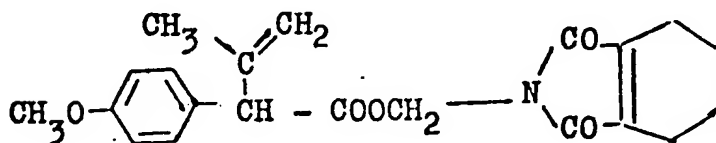
89.



3'-Benzylbenzyl- $\alpha$ -isopropyl-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{20}$  1.5313

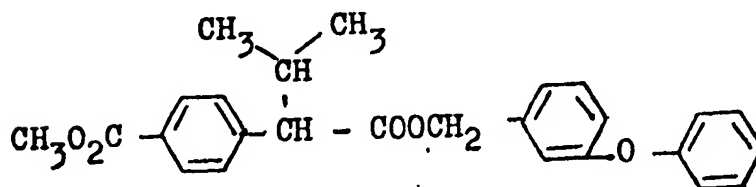
90.



3',4',5',6'-Tetrahydrophthalimidomethyl- $\alpha$ -isopropenyl-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{21}$  1.5211

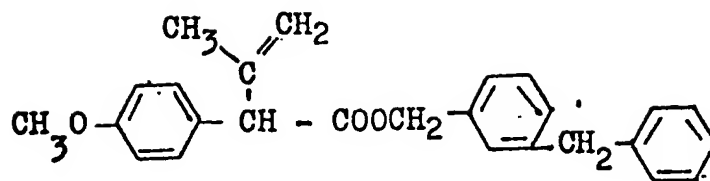
91.



3'-Phenoxybenzyl- $\alpha$ -isopropyl-4-carbomethoxyphenylacetat

$n_D^{20}$  1.5413

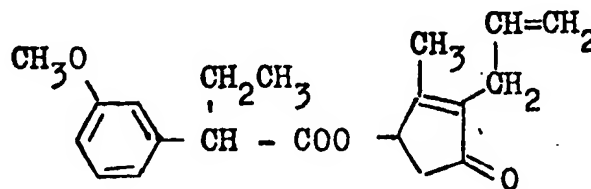
92.



3'-Benzylbenzyl-α-isopropenyl-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{19}$  1.5339

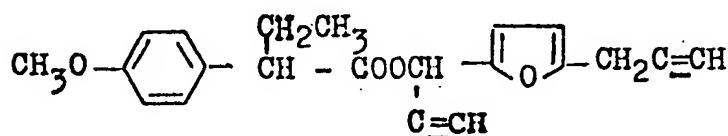
93.



2'-Allyl-3'-methyl-2'-cyclopenten-1'-on-4'-yl-  
α-ethyl-3-methoxyphenylacetat

$n_D^{19}$  1.5211

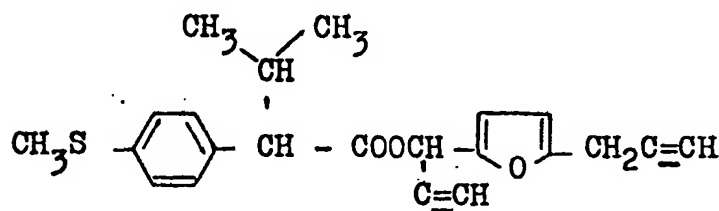
94.



5'-Propargyl-α'-ethynylfurfuryl-α-ethyl-4-methoxy-  
phenylacetat

$n_D^{20}$  1.5467

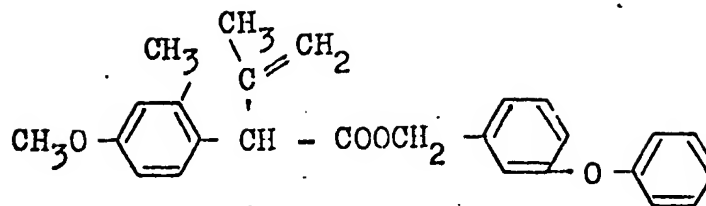
95.



5'-Propargyl-α'-ethynylfurfuryl-α-isopropyl-4-  
methylmercaptophenylacetat

$n_D^{20}$  1.5518

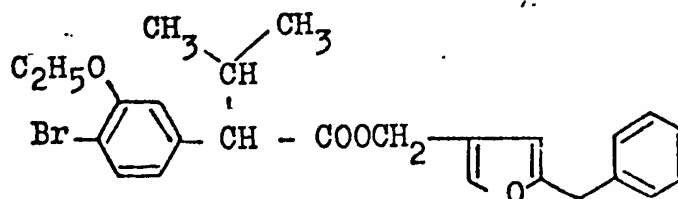
96.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-2-methyl-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{20}$  1.5396

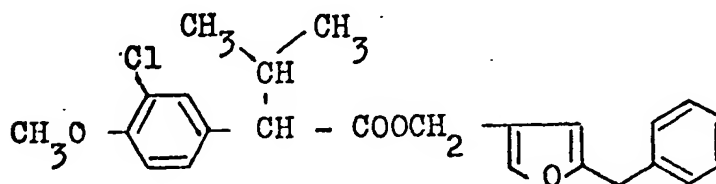
97.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropyl-3-ethoxy-4-bromophenylacetat

$n_D^{20}$  1.5218

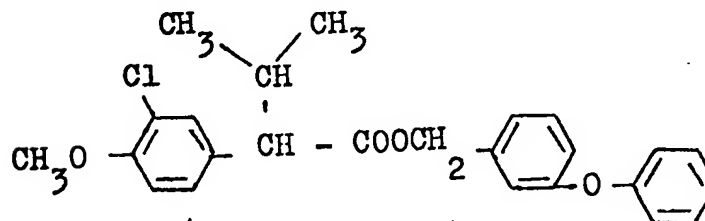
98.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropyl-3-chloro-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{20}$  1.5416

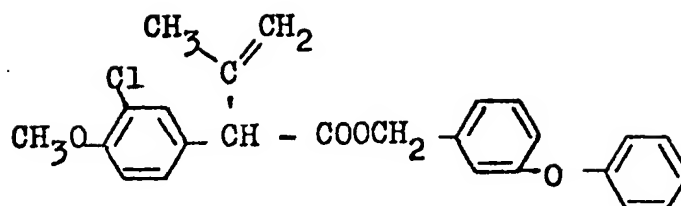
99.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropyl-3-chloro-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{20}$  1.5467

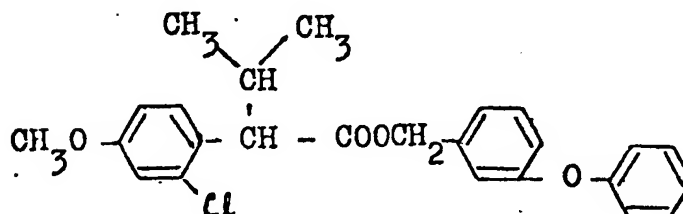
100.



3'-Phenoxybenzyl- $\alpha$ -isopropenyl-3-chlor-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{20}$  1.5331

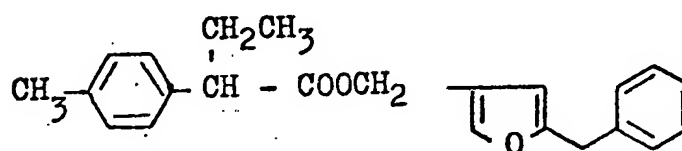
101.



3'-Phenoxybenzyl- $\alpha$ -isopropyl-2-chlor-4-methoxyphenylacetat

$n_D^{20}$  1.5476

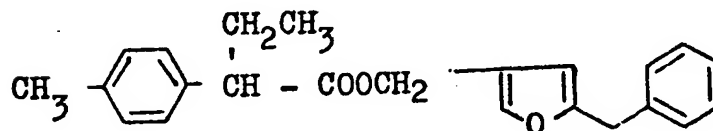
102.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl- $\alpha$ -äthyl-4-methylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5474

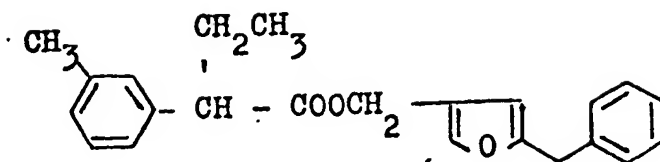
103.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl- $\alpha$ -isopropyl-4-methylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5433

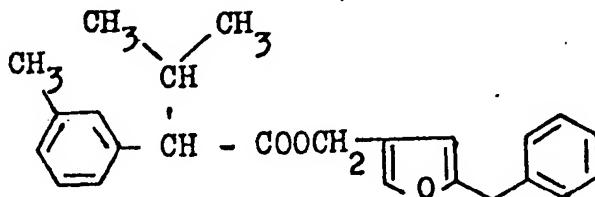
104.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-ethyl-3-methylphenyl-  
acetat

$n_D^{25}$  1.5470

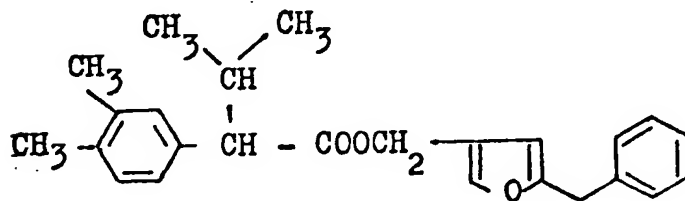
105.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropyl-3-methyl-  
phenylacetat

$n_D^{25.5}$  1.5430

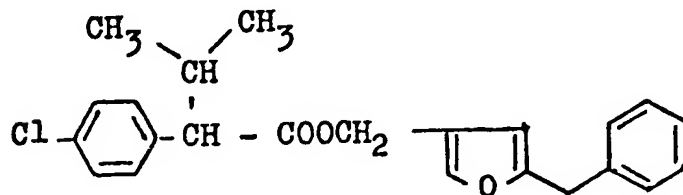
106.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropyl-3,4-dimethyl-  
phenylacetat

$n_D^{25.5}$  1.5238

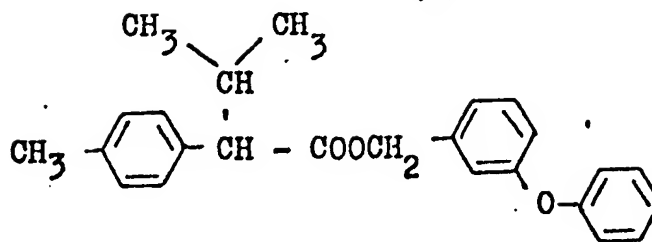
107.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropyl-4-chlor-  
phenylacetat

$n_D^{25.5}$  1.5241

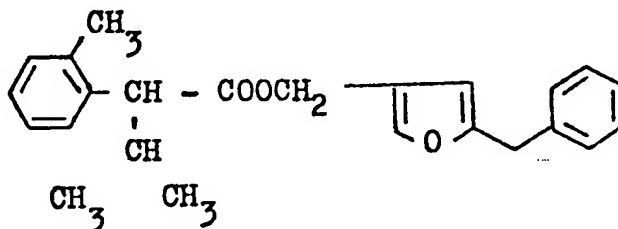
108.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropyl-4-methylphenylacetat

$n_D^{28.5}$  1.5596

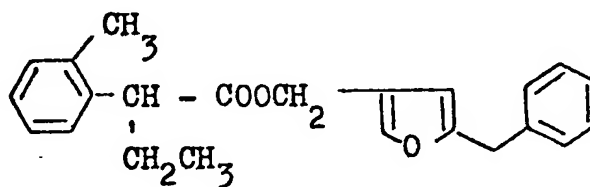
109.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropyl-2-methylphenylacetat

$n_D^{26.5}$  1.5431

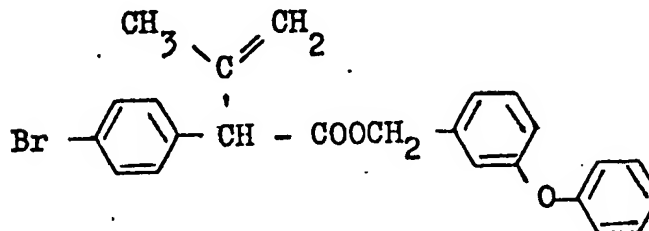
110.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-ethyl-2-methylphenylacetat

$n_D^{26.5}$  1.5501

111.

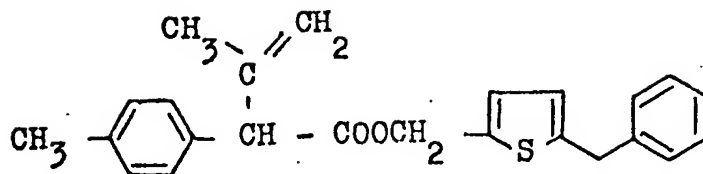


3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-4-bromophenylacetat

$n_D^{20}$  1.5278



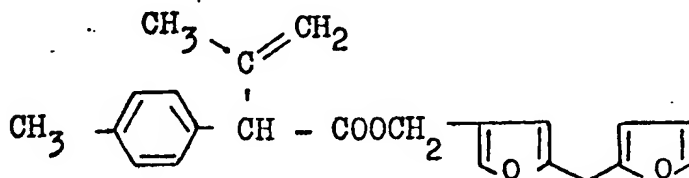
112.



5'-Benzyl-2'-thenyl-α-isopropenyl-4-methylphenyl-  
acetat

$n_D^{20}$  1.5439

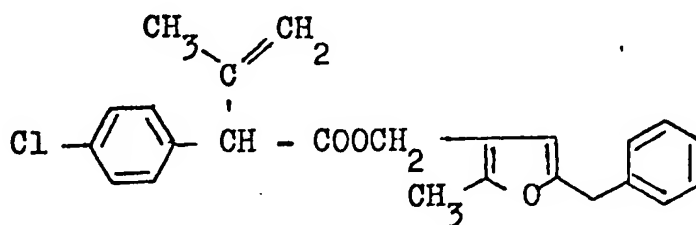
113.



5'-Furfuryl-3'-furylmethyl-α-isopropenyl-4-  
methylphenylacetat

$n_D^{20}$  1.5411

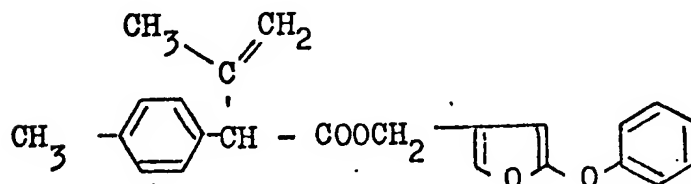
114.



5'-Benzyl-2'-methyl-3'-furylmethyl-α-isopropenyl-  
4-chlorophenylacetat

$n_D^{25}$  1.5212

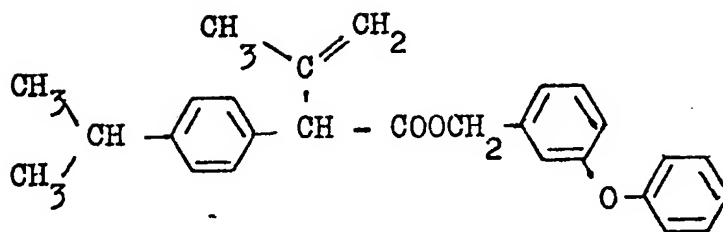
115.



5'-Phenoxy-3'-furylmethyl-α-isopropenyl-4-  
methylphenylacetat

$n_D^{25}$  1.5471

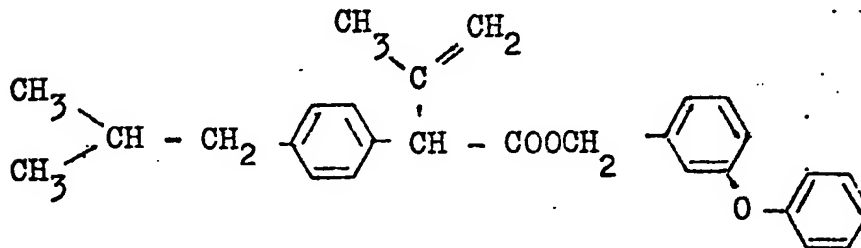
116.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-4-isopropylphenyl-  
acetat

$n_D^{20}$  1.5218

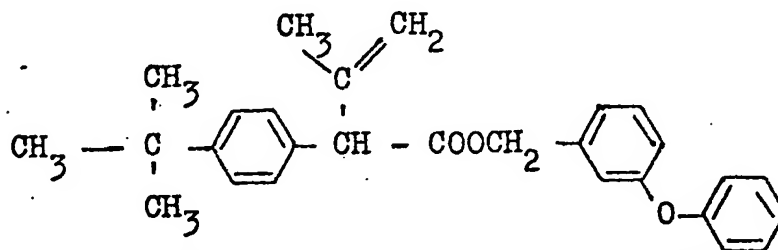
117.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-4-isobutylphenyl-  
acetat

$n_D^{20}$  1.5236

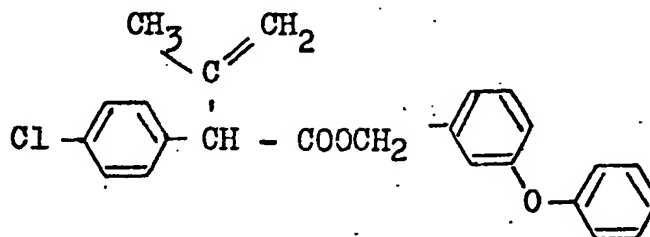
118.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-4-t-butylphenyl-  
acetat

$n_D^{20}$  1.5311

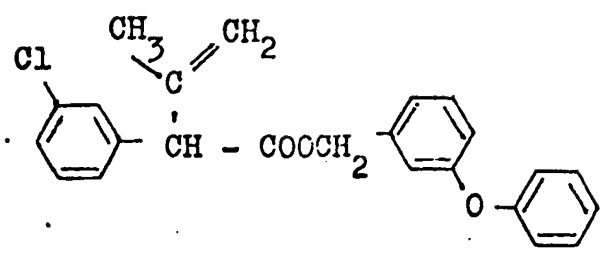
119.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-4-chlorophenyl-  
acetat

$n_D^{21}$  1.5322

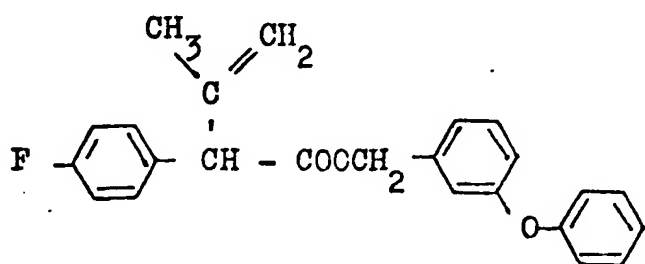
120.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-3-chlorophenylacetat

$n_D^{21}$  1.5393

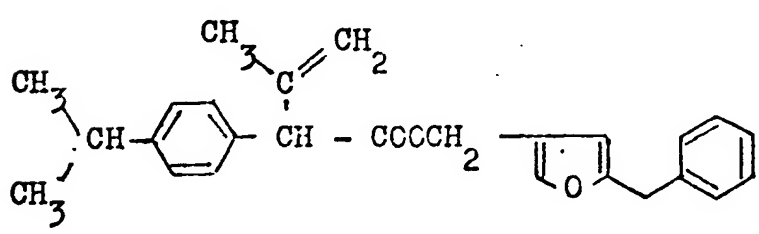
121.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-4-fluorophenylacetat

$n_D^{20}$  1.5363

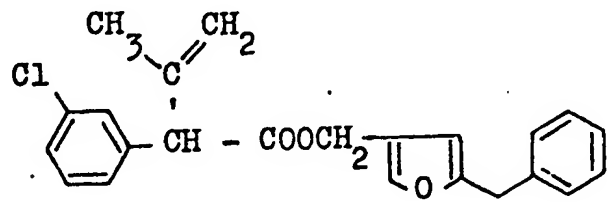
122.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropenyl-4-isopropylphenylacetat

$n_D^{19}$  1.5428

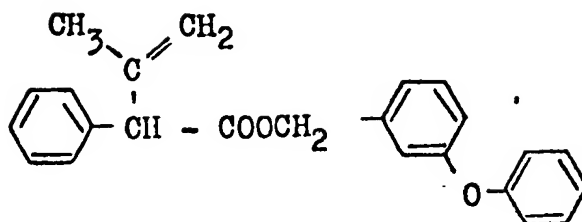
123.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropenyl-3-chlorophenylacetat

$n_D^{17}$  1.5411

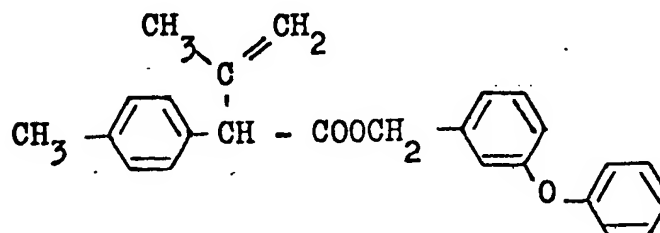
124.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-phenylacetat

$n_D^{20}$  1.5396

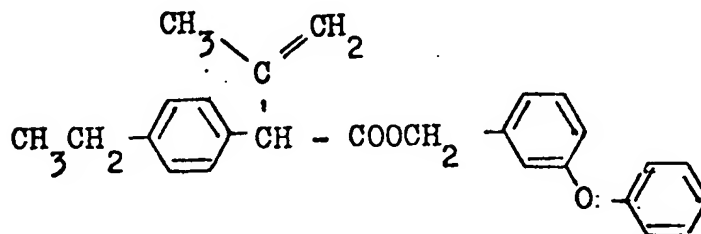
125.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-4-methylphenylacetat

$n_D^{20}$  1.5378

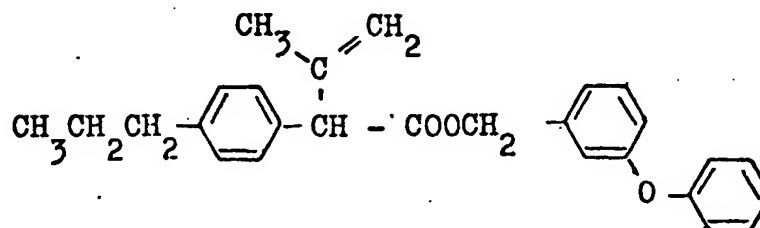
126.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-4-ethylphenylacetat

$n_D^{20}$  1.5441

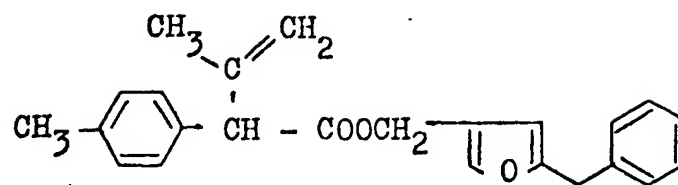
127.



3'-Phenoxybenzyl-α-isopropenyl-4-n-propylphenylacetat

$n_D^{20}$  1.5466

128.



5'-Benzyl-3'-furylmethyl-α-isopropenyl-4-methyl-  
phenylacetat

$n_D^{20}$  1.5398

In den nachstehenden Beispielen ist die Herstellung der substituierten Acetatverbindungen der Erfindung erläutert.

# B e i s p i e l 1

## Herstellung von 5'-Benzyl-3'-furylmethyl- $\alpha$ -Äthylphenylacetat (Verbindung Nr. 1)

6,20 g (0,02 Mol)  $\alpha$ -Äthylphenylessigsäureanhydrid und 3,76 g (0,02 Mol) 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol werden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst. Das Gemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, sodann in 100 ml Eiswasser eingegossen und dreimal mit jeweils 20 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden zweimal mit jeweils 20 ml 5prozentiger Natronlauge extrahiert, um die freie  $\alpha$ -Äthylphenylessigsäure abzutrennen. Der Ätherextrakt wird danach mit 10prozentiger Salzsäure, gesättigter wäßriger Natriumbicarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Es hinterbleiben 6,25<sup>g</sup> des rohen Esters als hellgelbes Öl. Dieses Öl wird an 120 g aktiviertem Aluminiumoxid und mit einem Gemisch von Benzol und n-Hexan (1 : 3) als Laufmittel chromatographisch gereinigt. Ausbeute 5,68 g (85 % d. Th.) des Esters als farbloses Öl;  $n_D^{17}$  1,5545.

$\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  3005, 1724, 1550, 1407, 1180, 806  $\text{cm}^{-1}$

$\delta_{\text{ppm}}^{\text{CCl}_4}$  7,16 (s. 5H), 7,15 (s. 5H), 7,2 (1H), 5,79 (bs. 1H), 4,78 (s. 2H), 3,78 (s. 2H), 3,31 (t. 1H, J=7Hz), 1,3 - 2,3 (m. 2H), 0,83 (t. 3H, J=7Hz).

Herstellung von m-Phenoxybenzyl- $\alpha$ -äthylphenylacetat(Verbindung Nr. 2)

2,00 g (0,01 Mol) m-Phenoxybenzylalkohol und 1,19 g (0,015 Mol) wasserfreies Pyridin werden in 20 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 1,83 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -Äthylphenylacetylchlorid in 5 ml wasserfreiem Benzol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und sodann in 50 ml Eiswasser eingegossen. Das Gemisch wird in eine Benzolschicht und eine wäßrige Schicht getrennt. Die wäßrige Schicht wird mit zwei Anteilen von jeweils 10 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzollösungen werden nacheinander mit 5prozentiger Salzsäure, gesättigter wäßriger Natriumbicarbonatlösung und gesättigter wäßriger Kochsalzlösung gewaschen und unter vermindertem Druck eingedampft. Der zurückbleibende rohe Ester wird auf eine mit 40 g aktiviertem Aluminiumoxid gefüllte Kolonne gegeben und mit einem Gemisch aus Benzol und n-Hexan (1 : 3) eluiert. Ausbeute 3,15 g (91 % d. Th.) gereinigter Ester;

$n_D^{22}$  1,5712

$\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  3030, 1740, 1590, 1470, 1260, 1220, 1160  $\text{cm}^{-1}$

$\delta_{\text{ppm}}^{\text{CCl}_4}$  7,4 - 5,8 (m. 14H), 4,95 (s. 2H), 3,48 (t. 1H,  $J = 8 \text{ Hz}$ ),  
2,3 - 1,1 (m. 2H), 8,85 (t. 3H,  $J = 8 \text{ Hz}$ ).

B e i s p i e l 17

Herstellung von 5'-Benzyl-3'-furylmethyl- $\gamma$ -cyclohexylphenyl-  
acetat (Verbindung Nr. 17)

2,82 g (0,015 Mol) 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol und 2,22 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -Cyclohexylphenylessigsäureäthylester werden in 50 ml wasserfreiem Toluol gelöst und mit 0,1 g Natriumhydrid als Katalysator versetzt. Nach Aufsetzen einer Drehbandkolonne wird das Gemisch erhitzt und gerührt. Das als Nebenprodukt gebildete Äthanol wird abdestilliert. Die Umsetzung ist nach etwa 1 Stunde beendet. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und in 30 ml Eiswasser eingegossen. Die Toluolschicht wird abgetrennt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und unter vermindertem Druck eingedampft. Der zurückbleibende rohe Ester wird auf eine mit 50 g aktiviertem Aluminiumoxid gefüllte Säule gegeben und mit einem Gemisch von Benzol und n-Hexan (1 : 3) als Laufmittel chromatographiert. Es werden 2,79 g (72 % d. Th.) des gereinigten Esters als weiße Kristalle erhalten. F. 51 bis 53°C.

$\nu_{\text{max}}^{\text{Paraffinöl}}$  3035, 1738, 1606, 1500, 1454, 1155  $\text{cm}^{-1}$   
 $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CCl}_4}$  7,3 - 6,9 (m. 11H), 5,80 (bs. 1H), 4,77 (AB. q 2H),  
3,70 (S. 2H), 3,06 (d. 2H,  $J=10$  Hz), 2,1 - 0,6  
(m. 10H):

B e i s p i e l 5

Herstellung von Dimethylmaleinimidomethyl- $\alpha$ -allylphenylacetat  
(Verbindung Nr. 5)

1,74 g (0,01 Mol) N-Chlormethyldimethylmaleinimid und 2,93 g (0,01 Mol) des Silbersalzes von  $\alpha$ -Allylphenylessigsäure in 25 ml Dimethylformamid werden 15 bis 18 Stunden bei Raumtempera-



tur stehengelassen. Die ausgefällten Kristalle werden abfiltriert und das Dimethylformamid wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Der zurückbleibende rohe Ester wird an 90 g Kieselgel mit einem Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (2 : 1) chromatographisch gereinigt. Ausbeute 2,43 g (75 % d. Th.) des Esters als weißes Öl.

$n_D^{22,0}$  1,5349

$\nu_{\text{film max.}}$  1780, 1740, 1720, 1640, 1600, 1140, 910  $\text{cm}^{-1}$

$\delta_{\text{CDCl}_3}^{\text{ppm}}$  7,15 (s. 5H), 6,0 - 4,9 (m. 3H), 3,48 (t. 3H,  $J = 10\text{Hz}$ ), 3,0 - 2,0 (m. 2H), 2,0 (s. 6H).

### B e i s p i e l 22

#### Herstellung von 5'-Benzyl-3'-furylmethyl- $\alpha$ -isopropyl-4-methoxyphenylacetat (Verbindung Nr. 22)

1,90 g (0,01 Mol) 5'-Benzyl-3-furfurylalkohol und 1,58 g (0,02 Mol) Pyridin werden in 50 ml wasserfreiem Benzol gelöst. Die Lösung wird innerhalb etwa 30 Minuten mit einer Lösung von 2,30 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -Isopropyl-4-methoxyphenylacetylchlorid in 5 ml wasserfreiem Benzol tropfenweise versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach in 50 ml Eiswasser gegossen. Die Benzolschicht wird abgetrennt und die wäßrige Lösung zweimal mit jeweils 20 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzollösungen werden nacheinander mit 5prozentiger Salzsäure, gesättigter wäßriger Natriumbicarbonatlösung und gesättigter wäßriger Kochsalzlösung gewaschen. Danach wird das Benzol abdestilliert. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das an 25 g aktiviertem Aluminiumoxid mit einem Gemisch von Benzol und n-Hexan (1 : 3) als Laufmittel chromatographisch gereinigt wird. Ausbeute 3,33 g

409807/1186

(88,0 % d. Th.) gereinigter Ester als farbloses Öl.

$n_D^{17}$  1,5470

$v_{\text{max}}^{\text{film}}$  1735, 1617, 1515, 1250, 1032, 830, 730  $\text{cm}^{-1}$

$\delta_{\text{ppm}}^{\text{CCl}_4}$  0,65 (d, 3H,  $J=7\text{Hz}$ ), 0,95 (d. 3H,  $J=7\text{Hz}$ ), 1,7 - 2,5 (m. 1H), 2,97 (d. 1H,  $J=11\text{Hz}$ ), 3,67 (s. 3H), 3,81 (s. 2H), 4,78 (d.d. 2H), 5,83 (b.s. 1H), 6,90 (d.d. 4H), 7,1 - 7,3 (m. 6H).

### B e i s p i e l 27

Herstellung von 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethyl- $\alpha$ -äthyl-2,4,6-trimethylphenylacetat (Verbindung Nr. 27)

10,31 g (0,05 Mol)  $\alpha$ -Äthyl-2,4,6-trimethylphenylelessigsäure und 9,05 g (0,05 Mol) 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethylalkohol werden in 100 ml wasserfreiem Benzol gelöst und mit 16,51 g (0,08 Mol) Dicyclohexylcarbodiimid versetzt. Das Gemisch wird 15 bis 18 Stunden verschlossen stehengelassen, danach unter Rückfluß erhitzt, abkühlen gelassen und vom ausgefällten Dicyclohexylharnstoff abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft. Es hinterbleibt ein viskoses Öl, das an 360 g Kieselgel chromatographisch gereinigt wird. Ausbeute 11,3 g (61,18 % d. Th.) gereinigter Ester als farbloses viskoses Öl.

$n_D^{25}$  1,5399

$v_{\text{max}}^{\text{film}}$  1780, 1740, 1720, 1511, 1405, 1140  $\text{cm}^{-1}$

$\delta_{\text{ppm}}^{\text{CCl}_4}$  0,85 (t. 3H,  $J=7\text{Hz}$ ), 1,5 - 2,3 (m. 2H), 2,3 (b.s. 9H), 3,32 (t. 3H,  $J=8\text{Hz}$ ) 1,5 - 2,0 (m. 4H), 2,0 - 2,5 (m. 4H), 5,34 (d.d. 2H), 7,0 - 7,3 (m. 2H)

## B e i s p i e l 47

Herstellung von 2'-Allyl-3'-methyl-2'-cyclopenten-1'-on-4'-yl- $\alpha$ -Äthyl-3-methoxyphenylacetat (Verbindung Nr. 97)

7,41 g (0,02 Mol)  $\alpha$ -Äthyl-3-methoxyphenyllessigsäureanhydrid und 1,52 g (0,01 Mol) 2-Allyl-3-methyl-4-hydroxy-2-cyclopenten-1-on werden in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst. Das Gemisch wird 15 bis 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, sodann in 100 ml Eiswasser eingegossen und dreimal mit jeweils 20 ml Di-äthyläther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden zweimal mit jeweils 30 ml 5prozentiger Natronlauge extrahiert, um die gebildete freie Carbonsäure abzutrennen. Die Ätherlösung wird danach mit 10prozentiger Salzsäure, gesättigter wäßriger Natriumbicarbonatlösung und gesättigter wäßriger Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Danach wird der Äther unter vermindertem Druck abdestilliert. Es hinterbleiben 3,2 g roher Ester, der an 20 g aktiviertem Aluminiumoxid mit einem Gemisch von Benzol und n-Hexan (1 : 3) als Laufmittel chromatographisch gereinigt wird. Ausbeute 2,73 g (83,1 % d. Th.) des Esters.

$n_D^{19}$  1,5211

$\nu_{\max}^{\text{film}}$  1730, 1710, 1150, 1140, 1000, 910  $\text{cm}^{-1}$

$\delta_{\text{ppm}}^{\text{CCl}_4}$  0,90 (t. 3H, J=8Hz), 1,5 - 3,0 (m. 11H), 3,36 (t. 1H, J=9Hz), 3,67 (s. 1H), 4,7 - 6,0 (m. 3H), 6,5 - 6,9 (m. 4H).

## B e i s p i e l 46

Herstellung von 3'-Phenoxybenzyl- $\alpha$ -isopropyl-3-methoxyphenylacetat (Verbindung Nr. 87)

8,01 g (0,04 Mol) m-Phenoxybenzylalkohol und 7,09 g (0,03 Mol)  $\alpha$ -Isopropyl-3-methoxyphenylelessigsäureäthylester werden in 100 ml wasserfreiem Toluol gelöst und mit 0,1 g Natriumhydrid als Katalysator versetzt. Nach dem Aufsetzen einer 50 cm langen Spinnbandkolonne wird das Gemisch erhitzt und gerührt. Das gebildete Äthanol wird zusammen mit Toluol als azeotrop siedendes Gemisch abdestilliert. Die Umsetzung ist nach etwa 3 Stunden beendet. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch in kaltes Wasser eingegossen, und die Schichten werden getrennt. Die Toluollösung wird unter vermindertem Druck eingedampft. Es hinterbleiben 11,5 g roher Ester, der an 55 g aktiviertem Aluminiumoxid mit einem Gemisch von Benzol und Hexan (1 : 3) als Laufmittel chromatographisch gereinigt wird. Ausbeute 10,12 g (86,4 % d. Th.) Ester.

$n_D^{17}$  1,5377

$\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  3060, 1738, 1590, 1490, 1255, 1145, 775, 690  $\text{cm}^{-1}$

$\delta_{\text{ppm}}^{\text{CCl}_4}$  0,70 (d. 3H, J=7Hz), 0,97 (d. 3H, J=7Hz), 0,9 - 2,6 (m. 1H), 3,08 (d. 1H, J=11Hz), 3,65 (s. 3H), 4,95 (AB Type d.d. 2H), 6,5 - 7,4 (m. 13H).

## B e i s p i e l 48

Herstellung von 3'-Phenoxybenzyl-2-(1',2',3',4'-tetrahydronaphthalin-8'-yl)-isovalerat (Verbindung Nr. 45)

3,95 g (0,015 Mol) m-Phenoxybenzylbromid, 2,32 g (0,01 Mol) 2-(1',2',3',4'-Tetrahydronaphthalin-8'-yl)-isovalerinsäure und

2,02 g (0,02 Mol) Triäthylamin werden mit 50 ml Dimethylformamid versetzt, und das Gemisch wird 15 bis 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Gemisch in 50 ml Eiswasser eingegossen und dreimal mit jeweils 30 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden nacheinander mit 5prozentiger Salzsäure, gesättigter wäßriger Natriumbicarbonatlösung und gesättigter wäßriger Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Sodann wird der Diäthyläther unter vermindertem Druck abdestilliert. Es hinterbleibt der rohe Ester, der an 20 g aktiviertem Aluminiumoxid mit einem Gemisch von Benzol und n-Hexan (1 : 3) als Laufmittel chromatographisch gereinigt wird. Ausbeute 3,45 g (83,2 % d. Th.) Ester als farblozes Öl.

$n_D^{19}$  1,5660

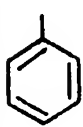

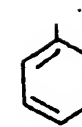
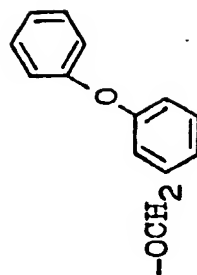
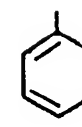
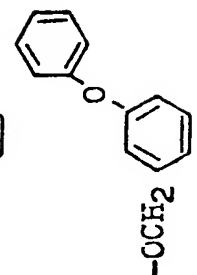
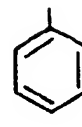
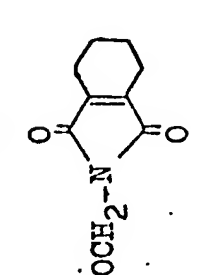
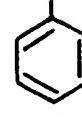
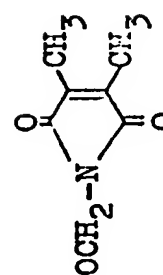
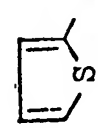
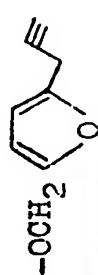
$\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  3060, 1736, 1588, 1490, 1255, 770, 690  $\text{cm}^{-1}$

$\delta_{\text{ppm}}^{\text{CCl}_4}$  0,68 (d. 3H,  $J=7\text{Hz}$ ), 1,03 (d. 3H,  $J=7\text{Hz}$ ), 1,5 - 2,0 (m. 4H), 2,1 - 2,6 (m. 1H), 2,5 - 3,0 (m. 4H), 2,48 (d. 1H,  $J=11\text{Hz}$ ), 4,74 (s. 2H), 6,6 - 7,4 (m. 12H).

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1, 2, 5, 17, 22, 27, 46 und 48 werden die nachstehend in der Tabelle aufgeführten Verbindungen hergestellt. In der Tabelle bedeuten die Buchstaben "a", "b", "c", "d" und "e" folgende Veresterungsmethoden:

- a = Veresterung mit einem Säurechlorid
- b = Veresterung mit einem Säureanhydrid
- c = Veresterung der freien Carbonsäure mit einem Alkohol  
in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid in einem  
inerten Lösungsmittel
- d = Veresterung durch Umesterung mit Natriumhydrid als  
Katalysator in Toluol
- e = Veresterung mit einem Silbersalz oder einem Triäthyl-  
ammoniumsalz der Säure und einem Halogenid eines Al-  
kohols.

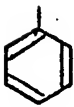
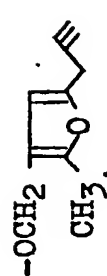


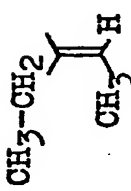



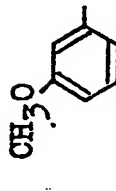
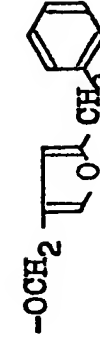
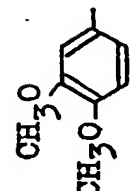
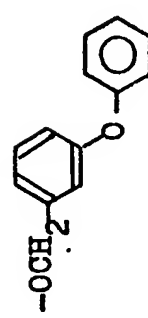
Typische Acetatverbindungen der allgemeinen Formel I, die nach  
den vorstehend beschriebenen Methoden hergestellt wurden, sind  
nachstehend angegeben.

Bei- spiel Nr.	Verbin- dung, Nr.	Z	Y	X	Vereste- Aus- rungs- methode	Aus- beute, %	physikalische Eigenschaften ber. (%)	gef. (%)	-57-
1	1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -			b	85	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> C: 79,01 H: 6,63	<sup>17</sup> <sub>D</sub> 1,5545 78,91 6,54	
2	2	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -			a	91	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> C: 79,74 H: 6,40	<sup>22</sup> <sub>D</sub> 1,5712 79,65 6,41	
3	3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-			e	80	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> C: 76,22 H: 6,12	<sup>24</sup> <sub>D</sub> 1,5275 76,19 6,17	
4	4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -			a	92	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N C: 70,57 H: 5,30 N: 4,33	<sup>22</sup> <sub>D</sub> 1,5403 70,61 5,28 4,25	
5	5	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -			e	75	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> N C: 68,99 H: 6,11 N: 4,47	<sup>22</sup> <sub>D</sub> 1,5349 67,01 6,09 4,42	233
6	6	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -			a	81	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> S C: 66,64 H: 5,59 S: 11,12	<sup>22</sup> <sub>D</sub> 1,5836 66,59 5,50 11,18	347

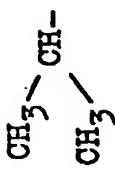
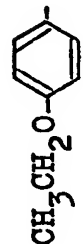
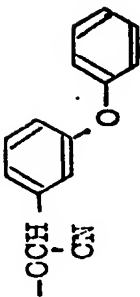




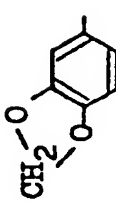
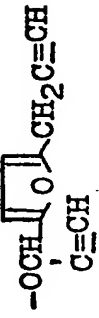
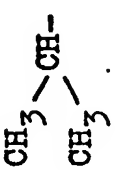




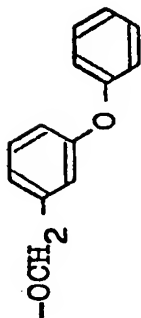
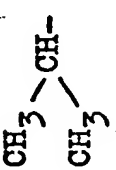

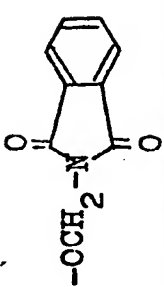




13	13					a	90	$C_{23}H_{24}O_2S$ C: 75,78 H: 6,64 S: 8,79	$n_D^{22}$ 1,561 75,70 6,69 8,81
14	14					a	71	$C_{24}H_{21}O_3N$ C: 77,60 H: 5,70 N: 3,77	$n_D^{21}$ 1,563 77,49 5,97 3,79
15	15					a	89	$C_{22}H_{21}O_3Br$ C: 64,08 H: 5,13 Br: 19,38	$n_D^{23}$ 1,591 64,11 5,11 19,29
16	16					a	90	$C_{17}H_{20}O_3$ C: 70,81 H: 6,99	$n_D^{22}$ 1,511 70,89 6,77
17	17					d	72	$C_{26}H_{28}O_3$ C: 80,38 H: 7,27	mp 51-53° 80,41 7,24
18	18					a	84	$C_{21}H_{26}O_3$ C: 77,27 H: 8,03	$n_D^{23}$ 1,541 77,41 7,96

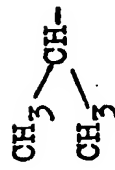
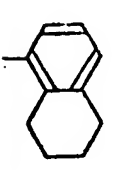
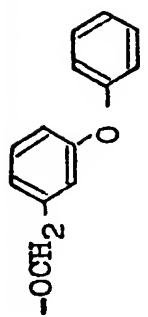
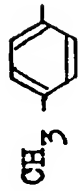

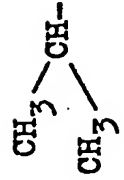
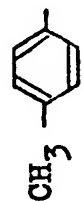

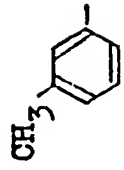

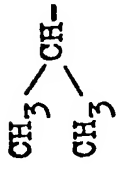
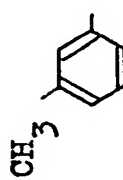

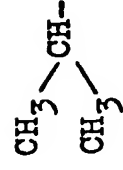
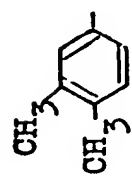
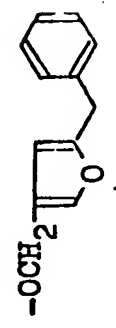
19	19	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_2$			a	80	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> C: 78,23 H: 6,88	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> 1,5632 78,19 6,94
20	20	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$			a	90	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> S C: 67,98 H: 5,37 S: 10,68	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1,5274 68,07 5,36 10,64
21	21	$\text{CH}_3-$ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$			a	88	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> C: 76,89 H: 7,74	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> 1,5693 76,80 7,71
22	22	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$			a	88	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> C: 76,16 H: 6,93	n <sub>D</sub> <sup>17</sup> 1,5470 76,20 6,89
23	23	$\text{CH}_3\text{CH}_2-$			b	83,2	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> C: 75,80 H: 6,64	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5481... 75,71 6,69
24	24	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$			e	79,8	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> C: 74,26 H: 6,71	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5655 74,25 6,77

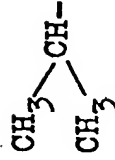


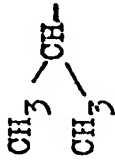
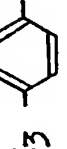
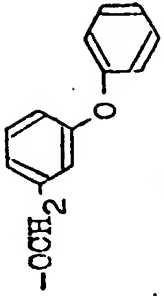

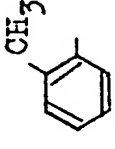

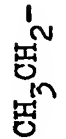
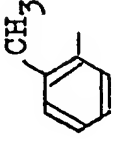

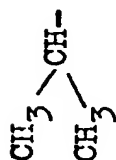

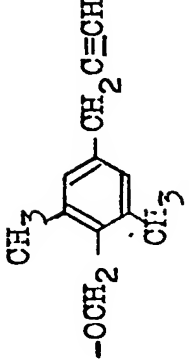

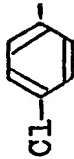
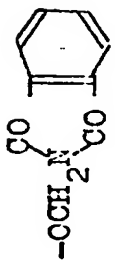
25	25	$\text{CH}_3\text{CH}_2-$			e	81,5	$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_5$ C: 74,24 H: 5,98	$\mu_D^{25}$ 1,5621 74,11 6,09
26	26	$\text{CH}_3\text{CH}_2-$			a	90,1	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}$ C: 69,67 H: 6,10 S: 8,09	$\mu_D^{25}$ 1,5448 69,55 6,11 8,11
27	27	$\text{CH}_3\text{CH}_2-$			c	61,2	$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$ C: 71,52 H: 7,37 N: 3,79	$\mu_D^{25}$ 1,5399 71,60 7,29 3,85
28	28				a	92,2	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{F}_3$ C: 66,66 H: 5,59 F: 15,06	$\mu_D^{25}$ 1,5368 66,61 5,62 15,11
29	30	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$			a	82,5	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4$ C: 74,97 H: 6,86	$\mu_D^{25}$ 1,5566 75,02 6,04
30	33				e	81,8	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6$ C: 70,57 H: 5,92	$\mu_D^{25}$ 1,5367 70,56 5,89

31	34				a	92,5	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> N C: 75,50 H: 6,34 N: 3,26	$\mu_D^{25}$ 1,5208 75,19 6,30 3,31
32	35				a	95,3	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> S C: 73,06 H: 6,64 S: 8,13	$\mu_D^{25}$ 1,5335 73,10 6,64 8,15
33	37				a	73,6	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> C: 72,51 H: 5,53	$\mu_D^{25}$ 1,5236 72,55 5,61
34	36				d	86,2	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> C: 80,56 H: 7,51	80,61 7,46
35	45				e	78,1	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> C: 81,22 H: 6,29	81,20 6,31
36	48				a	92,7	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> O <sub>5</sub> N C: 69,85 H: 6,37 N: 3,54	$\mu_D^{25}$ 1,5221 69,78 6,39 3,55

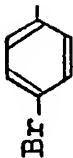
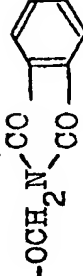
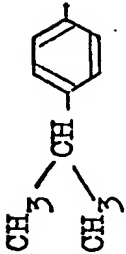
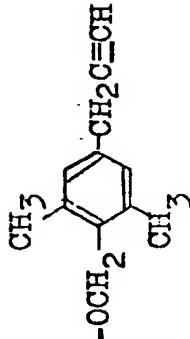
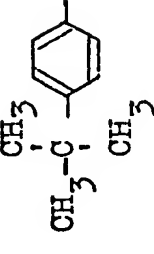
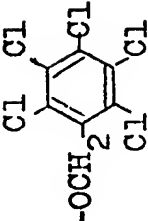
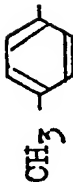
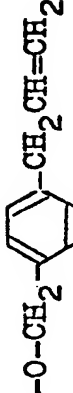
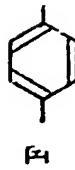
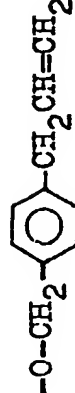
37	49			a	91,2	$C_{25}H_{29}O_2Cl$ $n_D^{25}$ 1,5415 C: 75,64 75,66 H: 7,36 7,39 Cl: 8,93 8,87
38	51			a	84,6	$C_{22}H_{22}O_4$ $n_D^{26}$ 1,5253 C: 75,41 75,40 H: 6,33 6,22
39	52			a	81,2	$C_{22}H_{24}O_3S$ $n_D^{25}$ 1,5549 C: 71,71 71,80 H: 6,56 6,59 S: 8,70 8,78
40	55			a	86,9	$C_{22}H_{21}O_5NS$ $n_D^{19}$ 1,5350 C: 64,21 64,30 H: 5,15 5,19 N: 3,40 3,29 S: 7,79 7,72
41	56			c	72,1	$C_{23}H_{26}O_5S$ $n_D^{22}$ 1,5324 C: 66,64 66,57 H: 6,32 5,40 S: 7,14 7,71

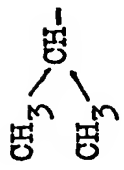


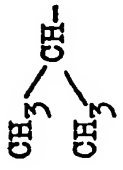
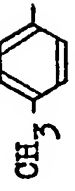
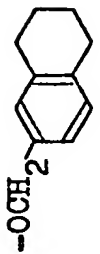
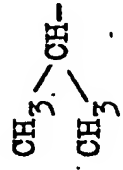

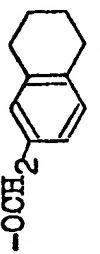
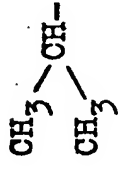

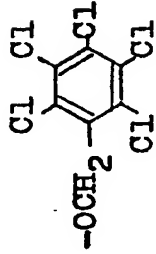
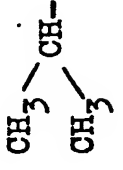
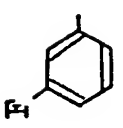
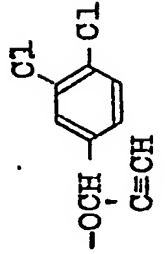
42	67			a	93,7	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> C: 74,09 H: 7,11	<sup>25</sup> <sub>D</sub> 1,5628 74,06 7,22
43	61			a	93,2	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> C: 73,07 H: 6,64	<sup>25</sup> <sub>D</sub> 1,5501 73,11 6,57
44	69			b	78,9	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> F <sub>3</sub> C: 67,01 H: 5,09 F: 15,15	<sup>25</sup> <sub>D</sub> 1,5119 66,95 5,14 15,20
45	81			d	84,8	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> C: 76,16 H: 6,93	<sup>16</sup> <sub>D</sub> 1,5411 76,22 6,94
46	87			d	86,4	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> C: 76,90 H: 6,71	<sup>17</sup> <sub>D</sub> 1,5377 76,85 6,76
47	93			b	83,1	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> C: 73,14 H: 7,37	<sup>19</sup> <sub>D</sub> 1,5211 73,19 7,30

48	43				e	83,2	$C_{28}H_{30}O_3$ C: 81,12 H: 7,30	$n_D^{20}$ 1,5660 81,20 7,27
49	102	$CH_3CH_2-$			a	91	$C_{23}H_{24}O_3$ C: 79,28 H: 6,94	$n_D^{25}$ 1,5474 79,32 7,10
50	103				a	90	$C_{24}H_{26}O_3$ C: 79,53 H: 7,23	$n_D^{25}$ 1,5433 79,60 7,18
51	104	$CH_3CH_2-$			a	89	$C_{23}H_{24}O_3$ C: 79,28 H: 6,94	$n_D^{25}$ 1,5470 79,23 6,99
52	105				a	93	$C_{24}H_{26}O_3$ C: 79,53 H: 7,23	$n_D^{25.5}$ 1,5430 79,50 7,30
53	106				a	92	$C_{25}H_{28}O_3$ C: 79,75 H: 7,50	$n_D^{25.5}$ 1,5238 79,79 7,49

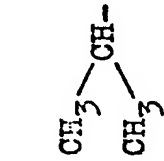
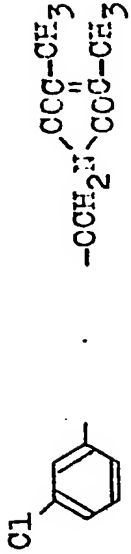
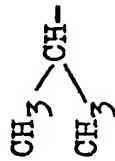
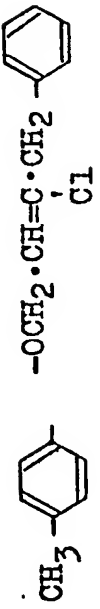
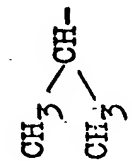
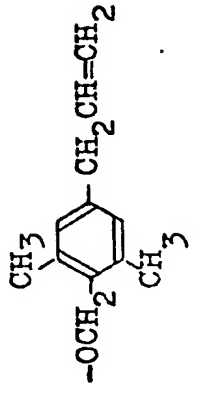
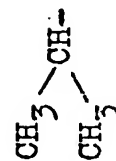
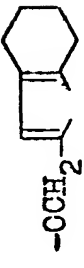
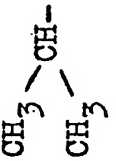
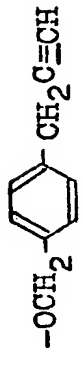
54	107				a	91	$C_{23}H_{23}O_3Cl$ C: 72.15 H: 6.05 Cl: 9.26 $n_D^{25.5}$ 1.5241
55	108				a	90	$C_{25}H_{26}O_3$ C: 80.18 H: 7.00 $n_D^{28.5}$ 1.5596
56	109				a	94	$C_{24}H_{26}O_3$ C: 77.53 H: 7.23 $n_D^{26.5}$ 1.5431
57	110				a	89	$C_{23}H_{24}O_3$ C: 79.28 H: 6.94 $n_D^{26.5}$ 1.5501
58	129				b	85	$C_{23}H_{25}O_2Cl$ C: 74.88 H: 6.83 Cl: 9.61 $n_D^{20}$ 1.5423
59	130				e	68	$C_{20}H_{18}O_4NCl$ C: 64.60 H: 4.88 N: 3.77 Cl: 9.54 $n_D^{20}$ 1.5501

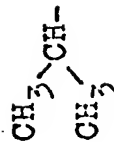

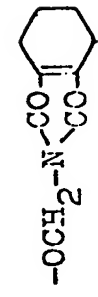
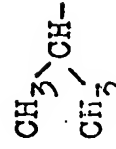
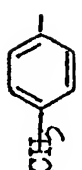
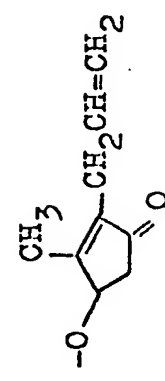
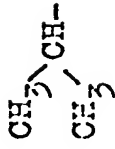
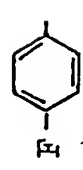
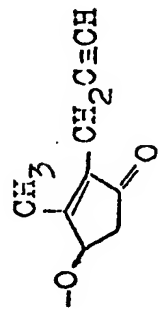
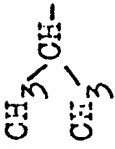
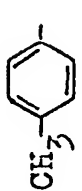
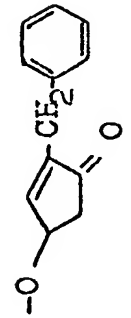
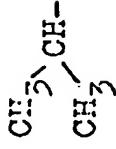

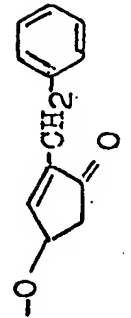


60	131			e	69	$C_{20}H_{18}O_4NBr$ $n_D^{20}$ 1,5383 C: 57,70 57,80 H: 4,36 4,39 N: 3,37 3,37 Br: 19,20 19,28
61	132			a	88	$C_{26}H_{32}O_2$ $n_D^{20}$ 1,5433 C: 82,93 82,88 H: 8,57 8,63
62	133			a	92	$C_{22}H_{23}O_2Cl_5$ $n_D^{20}$ 1,5211 C: 53,20 53,38 H: 4,67 4,68 Cl: 35,69 35,71
63	134			a	93	$C_{23}H_{28}O_2$ C: 82,10 82,19 H: 8,39 8,41
64	135			a	89	$C_{21}H_{23}O_2F$ C: 77,27 77,32 H: 7,10 7,03 F: 5,82 5,91

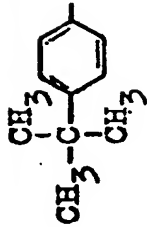
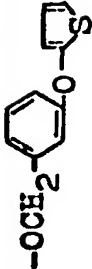
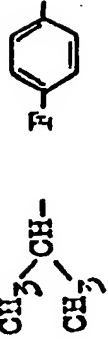
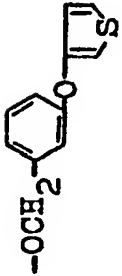
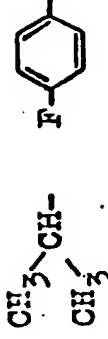
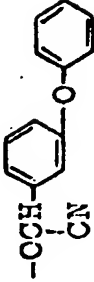
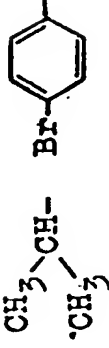
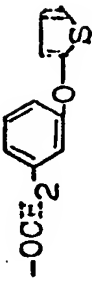
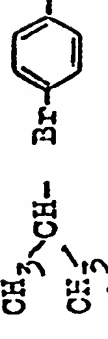
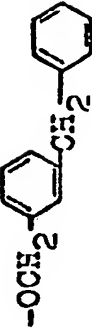
65	136				a	89	$C_{21}H_{21}O_3NS$ C: 68,64 H: 5,76 N: 3,81 S: 8,73	$\pi_D^{20}$ 1,5335 68,67 5,81 3,80 8,79
66	137				d	81	$C_{23}H_{28}O_2$ C: 82,10 H: 8,39	$\pi_D^{20}$ 1,5299 82,15 8,30
67	138				d	87	$C_{22}H_{25}O_2Cl$ C: 74,04 H: 7,06 Cl: 9,94	$\pi_D^{20}$ 1,5414 74,08 7,10 10,03
68	139				b	79	$C_{19}H_{17}O_2Cl_5$ C: 50,19 H: 3,77 Cl: 39,01	$\pi_D^{20}$ 1,5382 50,22 3,79 39,13
69	140				a	69	$C_{20}H_{17}O_2FCl_2$ C: 63,34 H: 4,52 F: 5,01 Cl: 18,70	$\pi_D^{20}$ 1,5288 63,39 4,46 5,08 18,80

70	141		a	78	$C_{22}H_{20}O_2F_3$ C: 70,76 H: 5,40 F: 15,27	$n_D^{20}$ 1,5385
71	142		a	82	$C_{22}H_{26}O_2$ C: 81,95 H: 8,13	$n_D^{20}$ 1,5236
72	143		a	80	$C_{24}H_{30}O_2$ C: 82,24 H: 8,63	$n_D^{20}$ 1,5341
73	144		a	83	$C_{21}H_{23}O_2Cl$ C: 73,56 H: 6,76 Cl: 10,54	$n_D^{20}$ 1,5491
74	145		b	86	$C_{22}H_{24}O_3S$ C: 71,71 H: 6,56 S: 8,70	$n_D^{20}$ 1,5372
75	146		a	92	$C_{21}H_{24}O_3$ C: 77,75 H: 7,46	$n_D^{20}$ 1,5377

76	147	 	a	95	$C_{18}H_{20}O_4NCl$ $n_D^{20}$ 1.5459 C: 61.80 61.90 H: 5.75 5.75 N: 4.01 4.02 Cl: 10.14 10.19
77	148	 	b	87	$C_{22}H_{25}O_2Cl$ $n_D^{20}$ 1.5471 C: 74.04 74.11 H: 7.06 7.92 Cl: 9.94 9.90
78	149	 	a	84	$C_{23}H_{26}O_2Cl$ $n_D^{20}$ 1.5483 C: 74.68 74.77 H: 7.09 7.12 Cl: 9.59 9.52
79	150	 	a	89	$C_{21}H_{26}O_2S$ $n_D^{20}$ 1.5396 C: 73.64 73.66 H: 7.65 7.64 S: 9.56 9.50
80	151	 	a	95	$C_{21}H_{21}O_2Cl$ $n_D^{20}$ 1.5611 C: 74.00 74.11 H: 6.21 6.23 Cl: 10.40 10.36


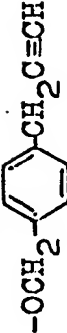

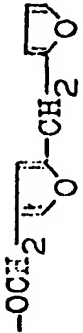

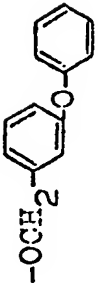
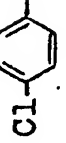
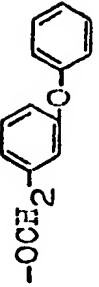

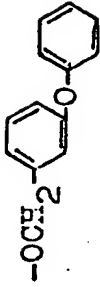

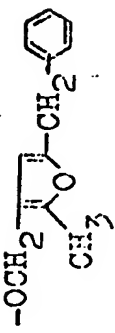
81	152				e	82	$C_{20}H_{22}O_4NF$ 20 1,5229 C: 66,84 H: 6,17 N: 3,90 F: 5,29
82	153				b	80	$C_{21}H_{26}O_3$ 20 1,5387 C: 77,27 H: 8,03
83	154				a	89	$C_{20}H_{21}O_3F$ 20 1,5316 C: 73,15 H: 6,45 F: 5,79
84	155				a	93	$C_{24}H_{26}O_3$ 20 1,5452 C: 79,53 H: 7,23
85	156				a	92	$C_{23}H_{23}O_3Cl$ 20 1,5448 C: 72,15 H: 6,05 Cl: 9,26


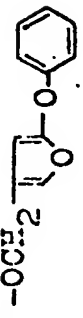


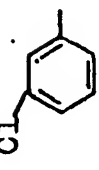
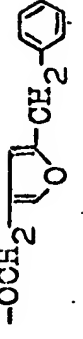

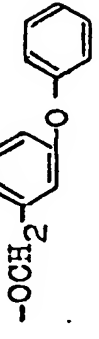
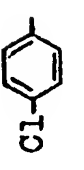

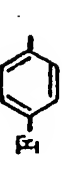
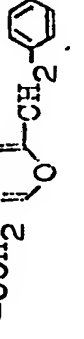
86	157			a	92	$C_{23}H_{23}O_3$ C: 58,24 H: 4,89 I: 26,76	$n_D^{20}$ 1,5352 58,22 4,93 26,88
87	158			a	96	$C_{24}H_{26}O_2S$ C: 76,15 H: 6,92 S: 8,47	$n_D^{19}$ 1,5311 76,16 7,03 8,46
88	159			a	86	$C_{26}H_{30}O_2S$ C: 76,80 H: 7,44 S: 7,89	$n_D^{19}$ 1,5342 76,77 7,51 7,82
89	160			a	81	$C_{22}H_{22}O_3$ C: 79,01 H: 6,63	$n_D^{26}$ 1,5262 79,22 6,58
90	161			a	76	$C_{23}H_{24}O_3$ C: 79,28 H: 6,94	$n_D^{22}$ 1,5291 79,33 7,10
91	162			a	92	$C_{22}H_{26}O_2$ C: 81,95 H: 8,15	$n_D^{20}$ 1,5366 82,00 8,18

92	163			a	87	$C_{26}H_{30}O_3S$ C: 73,90 H: 7,16 S: 7,59	$\mu_D^{20}$ 1,5361 73,92 7,17 7,63
93	164			a	88	$C_{22}H_{21}O_3SF$ C: 68,73 H: 5,51 S: 8,34 F: 4,94	$\mu_D^{20}$ 1,4837 68,77 5,48 8,36 4,90
94	165			a	88	$C_{25}H_{22}O_3NF$ C: 74,42 H: 5,50 N: 3,47 F: 4,71	$\mu_D^{20}$ 1,5233 74,49 5,56 3,49 4,79
95	166			a	92	$C_{22}H_{21}O_3SBr$ C: 59,33 H: 4,75 S: 7,20 Br: 17,94	$\mu_D^{20}$ 1,5811 59,36 4,79 7,11 17,92
96	167			d	91	$C_{25}H_{23}O_3Br$ C: 69,97 H: 5,32 Br: 18,33	$\mu_D^{20}$ 1,5802 69,96 5,33 18,33



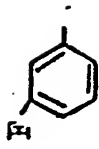
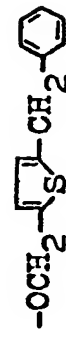

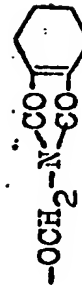

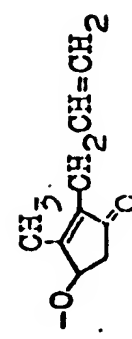

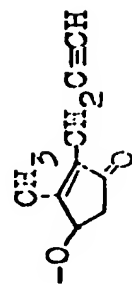
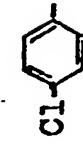
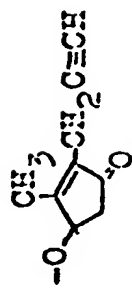


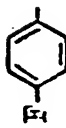

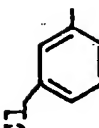
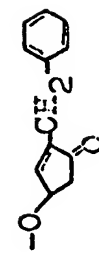

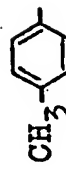

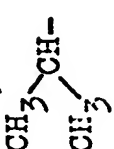


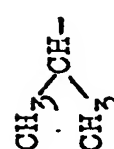
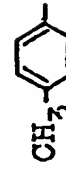

103	174	$C_2H_5-$			a	92	$C_{21}H_{22}O_2$ C: 82,32 H: 7,24	$\pi_D^{20}$ 1,5252 82,40 7,26
104	175	$C_2H_5-$			a	86	$C_{20}H_{19}O_4Br$ C: 59,56 H: 4,75 Br: 19,82	$\pi_D^{20}$ 1,5233 59,61 4,77 20,91
105	176	$C_2H_5-$			e	92	$C_{24}H_{24}O_3$ C: 79,97 H: 6,71	$\pi_D^{20}$ 1,5711 80,05 6,77
106	177	$C_2H_5-$			e	96	$C_{23}H_{21}O_3Cl$ C: 72,53 H: 5,56 Cl: 9,31	$\pi_D^{21,5}$ 1,5732 72,51 5,46 9,33
107	178	$C_2H_5-$			e	89	$C_{23}H_{21}O_3Br$ C: 64,95 H: 4,98 Br: 18,79	$\pi_D^{17}$ 1,5861 64,92 4,85 18,82
108	179	$C_2H_5-$			a	82	$C_{23}H_{23}O_3I$ C: 58,24 H: 4,89 I: 28,76	$\pi_D^{20}$ 1,5733 58,25 4,92 28,81

109	180	$C_2H_5-$			b	76	$C_{21}H_{19}O_4Cl$	$n_D^{20}$	1,5625
							C: 68,01		66,06
							H: 5,16		5,22
							Cl: 9,56		9,62
110	181	$CH_3-$			a	90	$C_{22}H_{22}O_3$	$n_D^{25}$	1,5471
							C: 79,01		79,07
							H: 6,53		6,58
111	182	$CH_3-$			a	91	$C_{21}H_{19}O_4Cl$	$n_D^{22}$	1,5518
							C: 71,08		71,11
							H: 5,40		5,32
							Cl: 9,99		9,89
112	183	$CH_3-$			e	87	$C_{23}H_{22}O_3$	$n_D^{28}$	1,5592
							C: 79,74		79,77
							H: 6,40		6,36
113	184	$C_2H_5-$			a	88	$C_{22}H_{21}O_4Cl$	$n_D^{25}$	1,5549
							C: 71,63		71,66
							H: 5,74		5,81
							Cl: 9,61		9,70
114	185	$C_2H_5-$			a	87	$C_{22}H_{21}O_4F$	$n_D^{20}$	1,4437
							C: 74,98		75,03
							H: 6,00		6,02
							F: 5,39		5,29

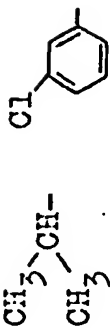
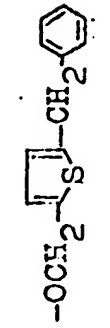
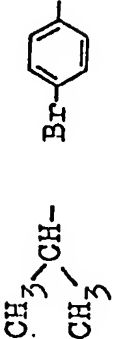
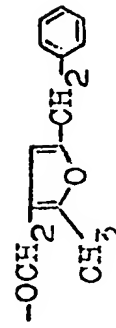
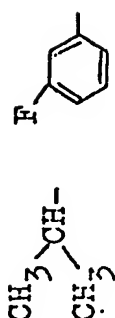
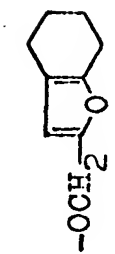
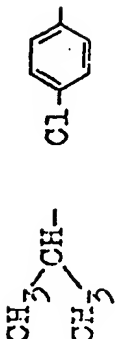
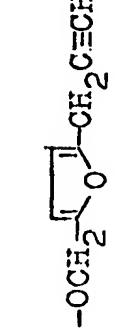
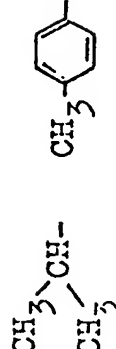
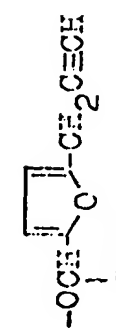
7

- 77 -


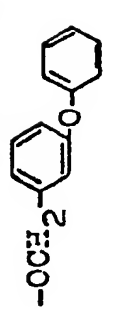
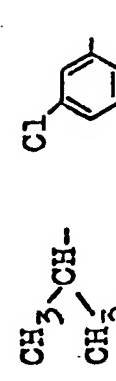
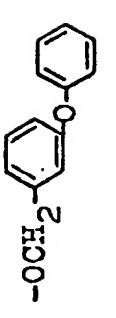
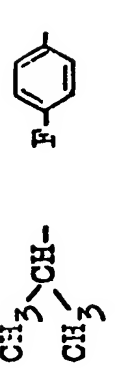
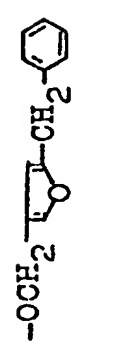
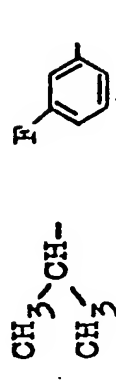
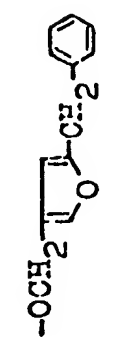
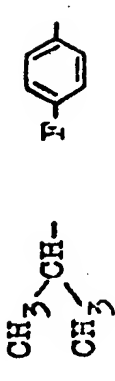
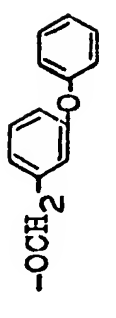
115	186	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -			a	83	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> SF $\Sigma$ D 1,4933 C: 71,71 71,77 H: 5,75 5,76 S: 8,70 8,81 F: 5,16 5,13
116	187	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -			e	76	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Cl $\Sigma$ D 1,5316 C: 63,07 62,98 H: 5,57 5,54 N: 5,87 5,92 Cl: 9,80 9,69
117	188	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -			a	83	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> $\Sigma$ D 1,5224 C: 75,89 76,79 H: 7,74 7,81
118	189	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -			a	80	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> $\Sigma$ D 1,5455 C: 77,39 77,44 H: 7,14 7,14
119	190	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -			a	82	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> Cl $\Sigma$ D 1,5445 C: 68,93 68,92 H: 5,73 5,78 Cl: 5,73 5,85

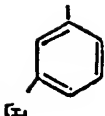
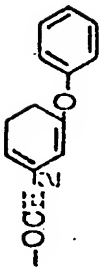
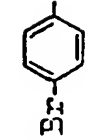
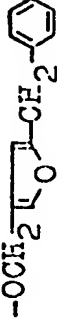

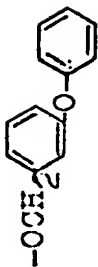

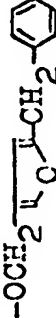

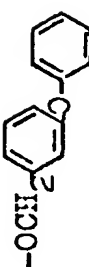

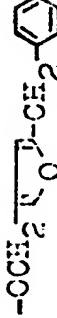
120	191	$C_2H_5-$			a	90	$C_{22}H_{21}O_3$ $\Sigma_D$ 1,5257 C: 74,93 74,87 H: 6,01 6,02 F: 5,39 5,41
121	192	$C_2H_5-$			a	92	$C_{22}H_{21}O_3Cl$ $\Sigma_D$ 1,5352 C: 71,63 71,66 H: 5,74 5,73 Cl: 9,61 9,62
122	193				a	90	$C_{22}H_{24}O_4$ $\Sigma_D$ 1,5377 C: 74,97 73,10 H: 6,96 6,86
123	194				a	91	$C_{21}H_{21}O_4Cl$ $\Sigma_D$ 1,5421 C: 67,65 67,62 H: 5,68 5,72 Cl: 9,51 9,61
124	195				a	89	$C_{23}H_{24}O_4$ $\Sigma_D$ 1,5235 C: 75,80 75,83 H: 6,64 6,70

193

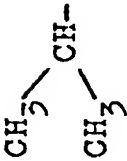
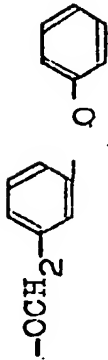
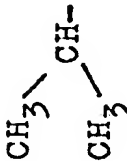
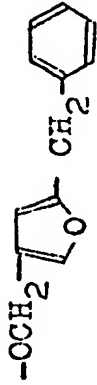
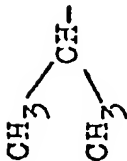
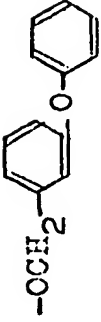
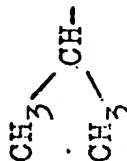

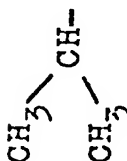
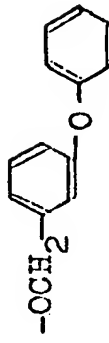
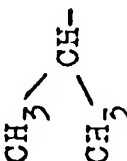

125	196			a	91	$C_{25}H_{25}O_2SCl$ C: 69,24 H: 5,81 S: 8,04 Cl: 8,89	$n_D^{20}$ 1,5551 69,26 5,84 8,11 8,92
126	197			a	88	$C_{24}H_{25}O_3Br$ C: 65,31 H: 5,71 Br: 18,11	$n_D^{20}$ 1,5349 65,33 5,83 18,20
127	198			a	92	$C_{20}H_{25}O_3F$ C: 72,70 H: 7,02 F: 5,75	$n_D^{20}$ 1,5466 72,69 7,11 5,72
128	199			a	80	$C_{19}H_{19}O_3Cl$ C: 68,98 H: 5,79 Cl: 10,72	$n_D^{19}$ 1,5238 69,01 5,72 10,77
129	200			a	82	$C_{22}H_{22}O_3$ C: 79,01 H: 6,63	$n_D^{20}$ 1,5265 79,10 6,58

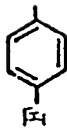
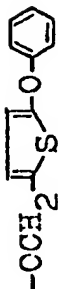

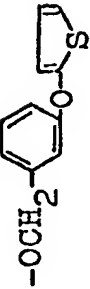
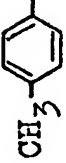
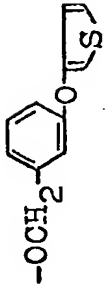

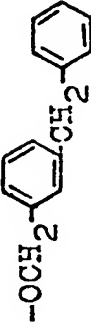
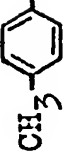
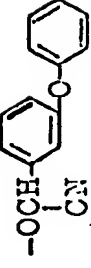
130	201		a	79	$C_{21}H_{19}O_3Cl$	$n_D^{20}$ 1,5233 C: 71,08 71,00 H: 5,40 5,46 Cl: 9,99 9,89
131	202		a	75	$C_{21}H_{19}O_3F$	$n_D^{20}$ 1,5249 C: 74,54 74,53 H: 5,66 5,77 F: 5,62 5,66
132	203		a	83	$C_{21}H_{19}O_3Br$	$n_D^{20}$ 1,5289 C: 63,17 63,18 H: 4,80 4,79 Br: 20,02 20,04
133	204		a	90	$C_{23}H_{23}O_3Cl$	$n_D^{21}$ 1,5521 C: 72,15 72,16 H: 6,05 6,11 Cl: 9,26 9,39
134	205		a	89	$C_{23}H_{23}O_3Cl$	$n_D^{21}$ 1,5576 C: 72,15 72,14 H: 6,05 6,09 Cl: 9,26 9,31

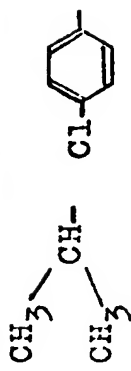
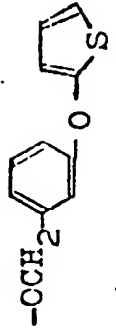
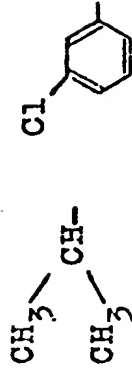
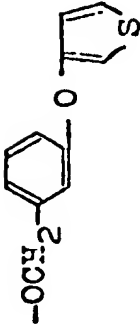
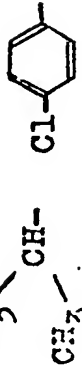
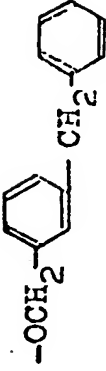
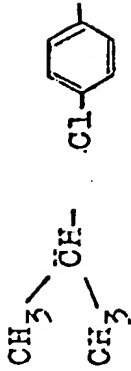
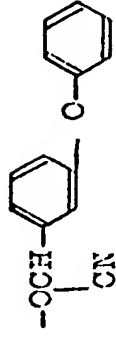
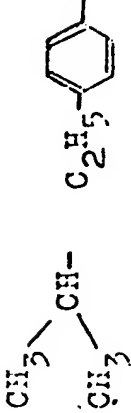
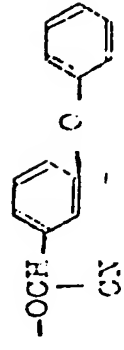
135	206			d	83	$C_{24}H_{23}O_3Cl$ $n_D^{21}$ 1,5655 C: 72,99 73,04 H: 5,87 5,87 Cl: 8,98 8,99
136	207			e	92	$C_{24}H_{23}O_3Cl$ $n_D^{17}$ 1,5722 C: 72,99 72,93 H: 5,87 5,89 Cl: 8,98 9,00
137	208			d	84	$C_{23}H_{23}O_3F$ $n_D^{21}$ 1,4637 C: 75,39 75,42 H: 6,33 6,31 F: 5,19 5,22
138	209			a	92	$C_{23}H_{23}O_3F$ $n_D^{21}$ 1,5330 C: 75,39 75,44 H: 6,33 6,26 F: 5,19 5,14
139	210			d	93	$C_{24}H_{23}O_3F$ $n_D^{23}$ 1,5544 C: 76,17 76,20 H: 6,13 6,14 F: 5,02 5,00

140	211			e	92	$C_{24}H_{23}O_3$ C: 76.17 H: 5.13 F: 5.02	$n_D^{21.5}$ 1.5543 $n_D^{25}$ 1.5543
141	212			a	89	$C_{23}H_{23}O_3Br$ C: 64.64 H: 5.42 Br: 18.70	$n_D^{17}$ 1.5651 $n_D^{25}$ 1.5651
142	213			e	91	$C_{24}H_{23}O_3Br$ C: 63.61 H: 5.28 Br: 18.19	$n_D^{17.5}$ 1.5802 $n_D^{25}$ 1.5802
143	214			a	82	$C_{25}H_{28}O_3$ C: 79.75 H: 7.50	$n_D^{18.5}$ 1.5347 $n_D^{25}$ 1.5347
144	215			a	94	$C_{26}H_{28}O_3$ C: 80.38 H: 7.27	$n_D^{21.5}$ 1.5590 $n_D^{25}$ 1.5590
145	216			a	92	$C_{26}H_{30}O_3$ C: 79.96 H: 7.74	$n_D^{18}$ 1.5387 $n_D^{25}$ 1.5387



146	217		$(n)C_3H_7$		a	90	$C_{27}H_{30}O_3$ C: 80.55 H: 7.51	$n_D^{18} 1.5542$ 80.52 7.52
147	218		$(i)C_3H_7$		a	92	$C_{26}H_{30}O_3$ C: 79.96 H: 7.74	$n_D^{22} 1.5385$ 79.94 7.83
148	219		$(i)C_3H_7$		a	93	$C_{27}H_{30}O_3$ C: 80.55 H: 7.51	$n_D^{19} 1.5548$ 80.58 7.53
149	220		$CH_3-C(CH_3)_2$		a	90	$C_{27}H_{32}O_3$ C: 80.16 H: 7.97	$n_D^{24} 1.5302$ 80.21 8.04
150	221		$CH_3-CH_2-CH(CH_3)$		a	94	$C_{28}H_{32}O_3$ C: 80.73 H: 7.74	$n_D^{20} 1.5327$ 80.67 7.71
151	222		Cl		a	82	$C_{21}H_{21}O_3SCl$ C: 64.85 H: 5.04 S: 8.25 Cl: 9.12	$n_D^{20} 1.5377$ 64.88 5.04 8.25 9.13

152	223			a	77	$C_{22}H_{21}O_3S$ $\mu_D$ 1,5467 C: 68,73 H: 5,51 S: 8,34 F: 4,94
153	224			a	85	$C_{23}H_{24}O_3S$ $\mu_D$ 1,5366 C: 72,60 H: 6,36 S: 8,43
154	225			a	79	$C_{23}H_{24}O_3S$ $\mu_D$ 1,5277 C: 72,60 H: 6,36 S: 8,43
155	226			a	81	$C_{26}H_{28}O_2$ $\mu_D$ 1,5235 C: 81,62 H: 10,01
156	227			a	72	$C_{26}H_{25}O_3N$ $\mu_D$ 1,5624 C: 78,17 H: 6,31 N: 5,51

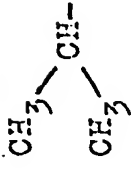
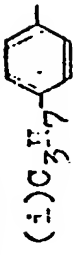
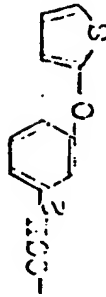
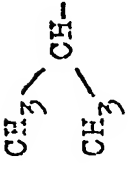
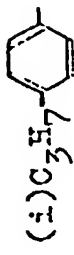
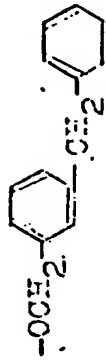
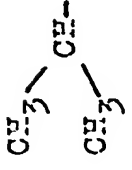
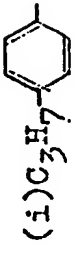
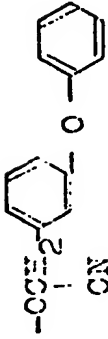
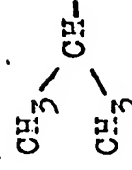
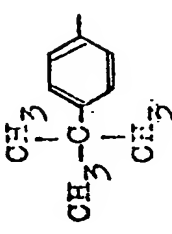
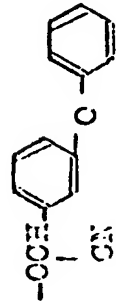
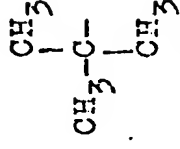


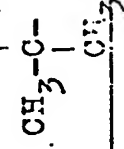
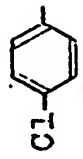
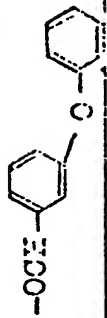
157	228			a	83	$C_{22}H_{21}O_2SCl$ $\mu_D$ 19 1,5433 C: 65,90 65,99 H: 5,23 5,27 S: 8,00 8,04 Cl: 8,84 8,82
158	229			a	85	$C_{22}H_{21}O_2SCl$ $\mu_D$ 19 1,5436 C: 65,90 65,91 H: 5,23 5,29 S: 8,00 8,15 Cl: 8,84 8,83
159	230			a	90	$C_{25}H_{25}O_2Cl$ $\mu_D$ 20 1,5329 C: 76,42 76,44 H: 8,41 8,45 Cl: 9,02 9,09
160	231			a	74	$C_{25}H_{22}O_2NCl$ $\mu_D$ 20 1,5533 C: 71,51 71,54 H: 5,23 5,30 N: 8,34 8,31 Cl: 8,84 8,86
161	232			a	75	$C_{27}H_{27}O_2N$ $\mu_D$ 20 1,5239 C: 78,42 78,44 H: 8,53 8,61 N: 8,33 8,34

186.

┐

- - -

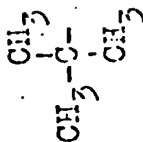


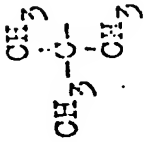

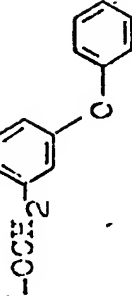
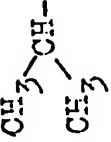
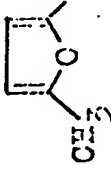

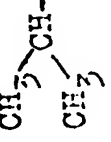
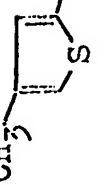

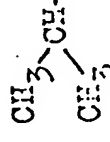

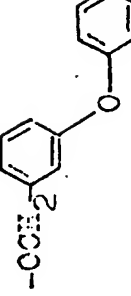
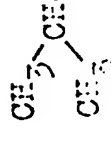


┐

162	233				a	86	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_5$ C: 73.49 H: 5.01 O: 21.50	$\Sigma$ 1,5567 73.51 5.01 21.50
163	234				a	89	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$ C: 83.95 H: 5.05	$\Sigma$ 1,5541 83.99 5.06
164	235				a	80	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$ C: 78.66 H: 5.04 O: 16.30	$\Sigma$ 1,5226 78.67 5.04 16.30
165	236				a	79	$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_2$ C: 78.88 H: 5.08 O: 16.04	$\Sigma$ 1,5451 78.79 5.08 16.04
166	237				a	87	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_3$ C: 73.53 H: 7.23	$\Sigma$ 1,5335 73.55 7.20
167	238				a	89	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2$ C: 73.43 H: 5.16 O: 11.41	$\Sigma$ 1,5427 73.49 5.20 11.41

┌

- 67 -


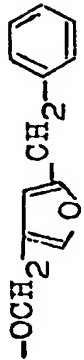

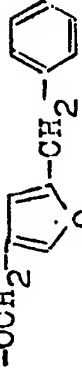

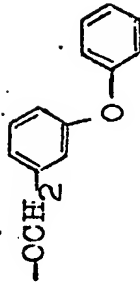

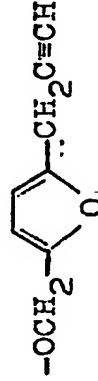

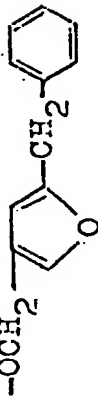

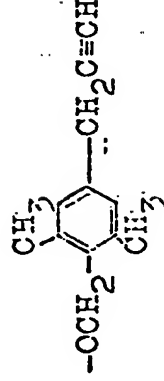
└


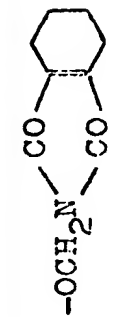
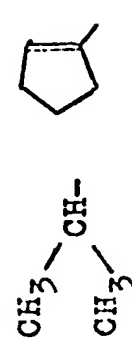
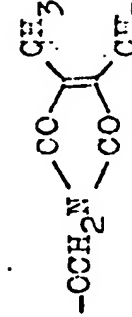
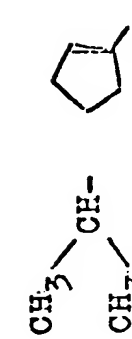
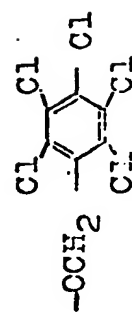
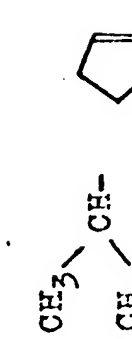
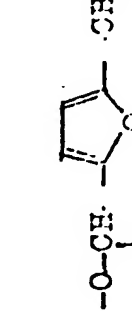
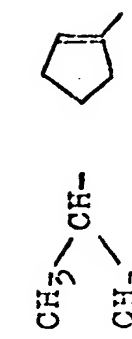
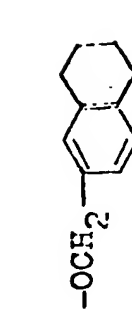
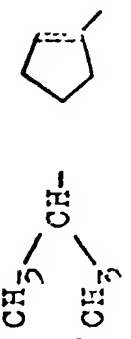
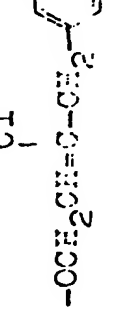
163	239				a	89	$\delta$ 25.2803 C: 79.75 H: 7.49	$\delta$ 20 1,5355 $\delta$ 20 79.72 $\delta$ 20 7.52
169	240				a	91	$\delta$ 26.2803 C: 80.38 H: 7.26	$\delta$ 21 1,5225 $\delta$ 21 80.33 $\delta$ 21 7.24
170	241				a	76	$\delta$ 22.2404 C: 74.98 H: 6.86	$\delta$ 22 1,5236 $\delta$ 22 73.02 $\delta$ 22 6.80
171	242				a	79	$\delta$ 22.2405 C: 71.71 H: 6.56 S: 8.70	$\delta$ 20 1,5475 $\delta$ 20 71.77 $\delta$ 20 6.52 $\delta$ 20 8.72
172	243				a	79	$\delta$ 23.2404 C: 73.80 H: 6.64	$\delta$ 20 1,5344 $\delta$ 20 73.76 $\delta$ 20 6.62
173	244				a	82	$\delta$ 21.2203 C: 71.13 H: 6.28 S: 6.04	$\delta$ 20 1,5328 $\delta$ 20 71.09 $\delta$ 20 6.28 $\delta$ 20 6.04

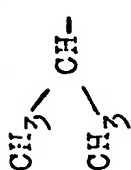

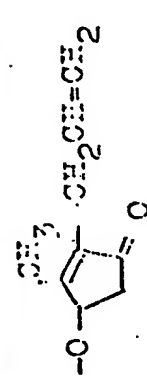
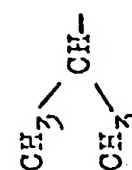

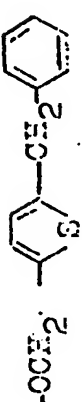
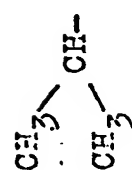
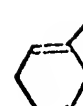
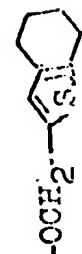
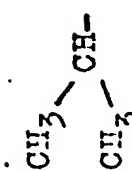

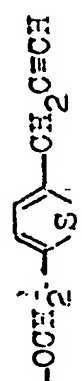
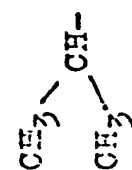

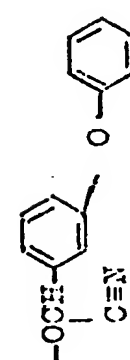
409807/1186

188.

7

174	245	CH <sub>3</sub> -			a	89	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> C: 77,37 H: 7,14	<sup>28</sup> n <sub>D</sub> 1,5293 77,29 7,16
175	246	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			a	89	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> C: 77,75 H: 7,46	<sup>24,5</sup> n <sub>D</sub> 1,5276 77,78 7,44
176	247	CH <sub>3</sub> -CH- CH <sub>3</sub>			a	86	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> C: 78,83 H: 7,48	<sup>28</sup> n <sub>D</sub> 1,5493 78,81 7,40
177	248	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			a	90	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> C: 75,49 H: 7,74	<sup>24,5</sup> n <sub>D</sub> 1,4965 75,53 7,69
178	249	CH <sub>3</sub> -CH- CH <sub>3</sub>			a	90	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> C: 78,07 H: 7,74	<sup>24,5</sup> n <sub>D</sub> 1,5248 78,10 7,74
179	250	CH <sub>3</sub> -CH- CH <sub>3</sub>			a	85	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> C: 81,44 H: 8,70	<sup>28</sup> n <sub>D</sub> 1,5615 81,64 8,53

180	251			a	91	$C_{19}H_{25}O_4N$ $n_D^{25}$ 1,5230 C: 68,86 68,69 H: 7,60 7,64 N: 4,25 4,10
181	252			a	88	$C_{17}H_{23}O_4N$ $n_D^{25}$ 1,5237 C: 65,85 65,97 H: 7,59 7,50 N: 4,59 4,45
182	253			a	90	$C_{17}H_{17}O_2Cl_5$ $n_D^{28}$ 1,5395 C: 47,42 47,28 H: 3,90 3,70 Cl: 44,17 44,55
183	254			a	85	$C_{20}H_{22}O_3$ $n_D^{24,5}$ 1,5088 C: 77,37 77,35 H: 7,14 7,12
184	255			a	90	$C_{21}H_{20}O_2$ $n_D^{25}$ 1,5132 C: 80,73 80,70 H: 9,03 8,90
185	256			a	89	$C_{20}H_{25}O_2Cl$ $n_D^{25}$ 1,5205 C: 72,16 72,05 H: 9,59 9,50 Cl: 18,25 18,45

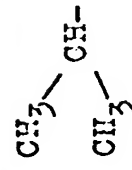

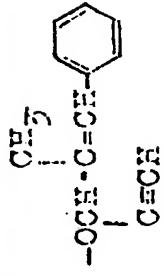

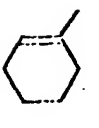
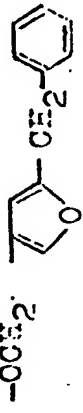
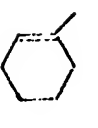
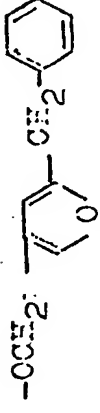
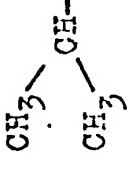
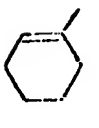
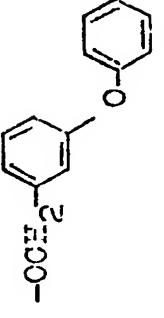
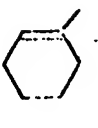
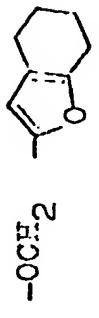
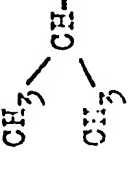
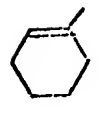
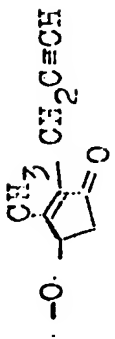
186	257				a	86	$\delta_{20} = 20.3$ C: 75.91 H: 8.92	$\delta_{20} = 1.5035$ 72.85 8.90
187	258				a	90	$\delta_{20} = 28.25$ C: 74.95 H: 7.55 S: 8.70	$\delta_{20} = 1.5370$ 74.78 7.55 8.50
188	259				a	89	$\delta_{19} = 26.02$ C: 71.66 H: 8.23 S: 10.07	$\delta_{20} = 1.5352$ 71.69 8.24 9.50
189	260				a	92	$\delta_{19} = 24.02$ C: 72.11 H: 7.64 S: 10.13	$\delta_{20} = 1.5323$ 72.15 7.69 10.05
190	251				a	85	$\delta_{25} = 27.03$ C: 77.09 H: 6.99 N: 3.60	$\delta_{20} = 1.5486$ 75.93 6.92 3.52


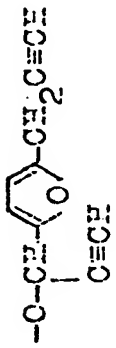

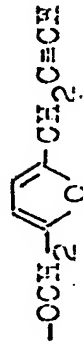

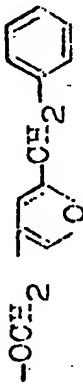

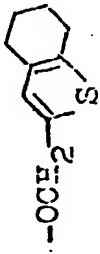
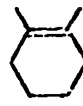
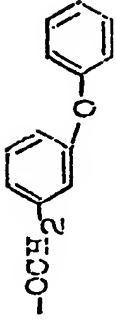

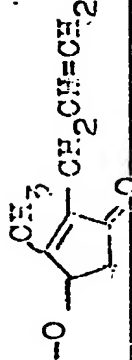


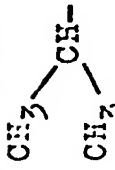
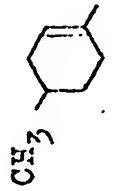
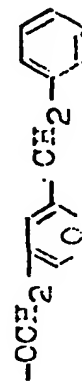
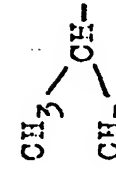

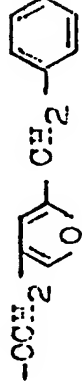
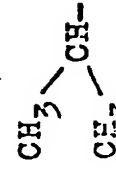
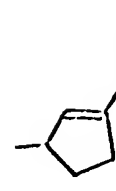

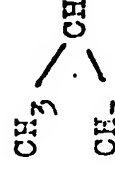
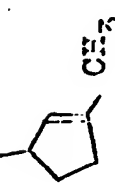

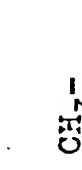
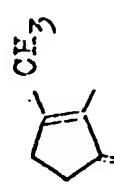
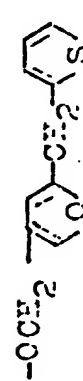
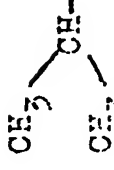

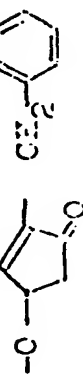
7

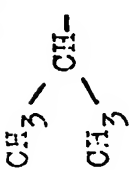
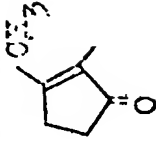
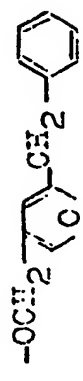
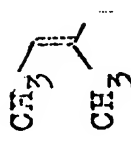
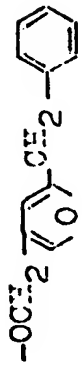
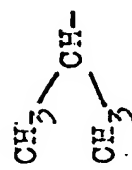
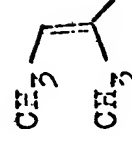
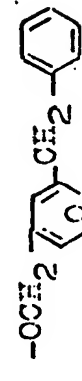
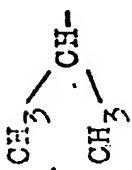
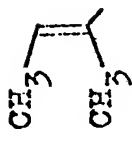
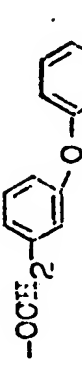
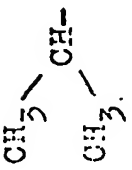

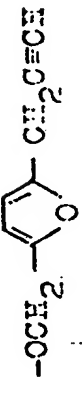
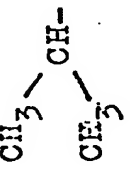
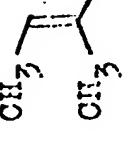
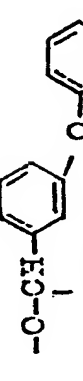
- 91 -

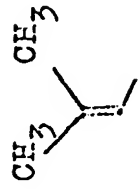
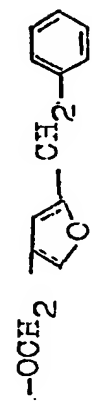
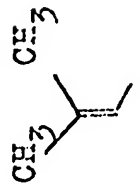
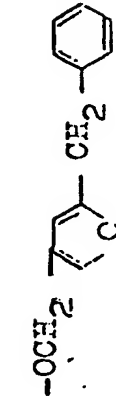
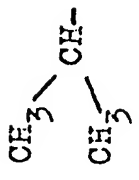
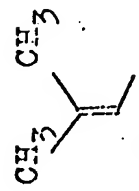
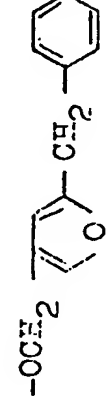
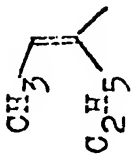
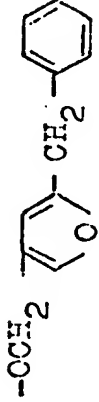
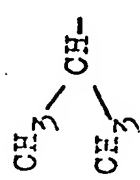
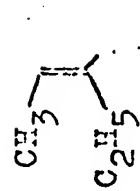
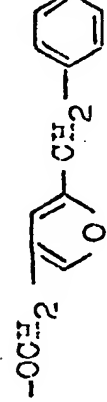
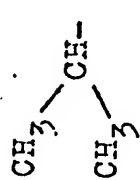
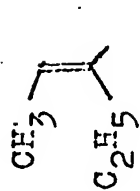
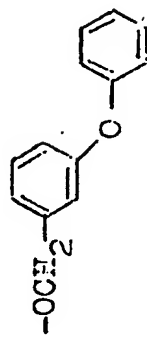
192.

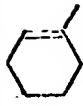
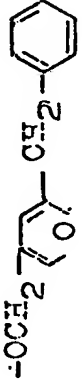

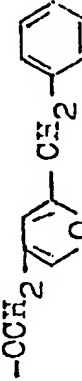
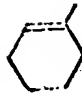

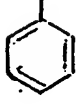

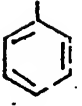
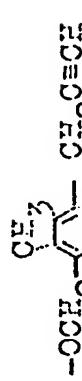
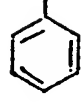

191	262				a	86	$C_{23}H_{28}O_2$ C: 82,19 H: 8,59	$\pi_D^{28}$ 1,5213 82,15 8,59
192	263				a	86	$C_{21}H_{24}O_3$ C: 77,75 H: 7,48	$\pi_D^{28}$ 1,5309 77,60 7,48
193	264	$C_2H_5-$			a	88	$C_{22}H_{26}O_3$ C: 78,07 H: 7,74	$\pi_D^{24}$ 1,5308 78,12 7,61
194	265				a	86	$C_{24}H_{28}O_3$ C: 79,03 H: 7,74	$\pi_D^{24}$ 1,5457 79,89 7,76
195	266	$C_2H_5-$			a	86	$C_{19}H_{26}O_3$ C: 75,45 H: 8,67	$\pi_D^{28}$ 1,5088 75,40 8,65
196	267				a	90	$C_{20}H_{26}O_3$ C: 76,40 H: 8,54	$\pi_D^{24,75}$ 1,5140 76,58 8,59


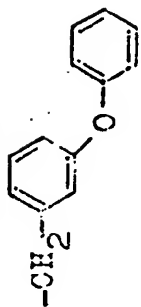
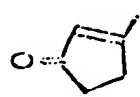
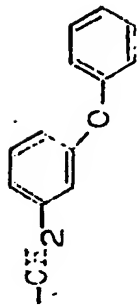

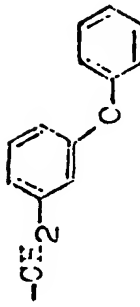
197	268			a	85	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> 24.75 1,5133 C: 77.75 77.81 H: 7.46 7.40
198	269			a	87	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> 24.75 1,5064 C: 73.97 73.86 H: 8.03 8.04
199	270			a	92	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> Cl 24.75 1,5358 C: 70.86 70.66 H: 8.73 8.73 Cl: 9.54 9.30
200	271			a	88	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> ClS 23 1,5430 C: 64.65 64.74 H: 7.14 7.13 Cl: 10.05 9.77 S: 9.09 9.13
201	272			a	90	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> 23 1,5474 C: 79.33 79.25 H: 7.99 7.90
202	273			a	87	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> 28 1,5030 C: 76.32 76.55 H: 9.15 9.15

203	274				a	87	$C_{25}H_{30}O_3$ C: 72.32 H: 7.95	$\Sigma$ 1,5243 72.47 7.95
204	275				a	89	$C_{24}H_{28}O_3$ C: 72.09 H: 7.74	$\Sigma$ 1,5252 72.09 7.74
205	276				a	85	$C_{24}H_{24}O_3$ C: 77.75 H: 7.45	$\Sigma$ 1,5097 77.62 7.45
206	277				a	89	$C_{25}H_{27}O_3$ C: 77.09 H: 7.99 S: 5.90	$\Sigma$ 1,5470 77.11 5.90 5.90
207	278				a	89	$C_{19}H_{20}O_4S$ C: 65.25 H: 5.95 S: 9.91	$\Sigma$ 1,5335 65.07 5.95 9.91
208	279				a	83	$C_{23}H_{26}O_4$ C: 72.33 H: 7.73	$\Sigma$ 1,5038 72.15 7.73

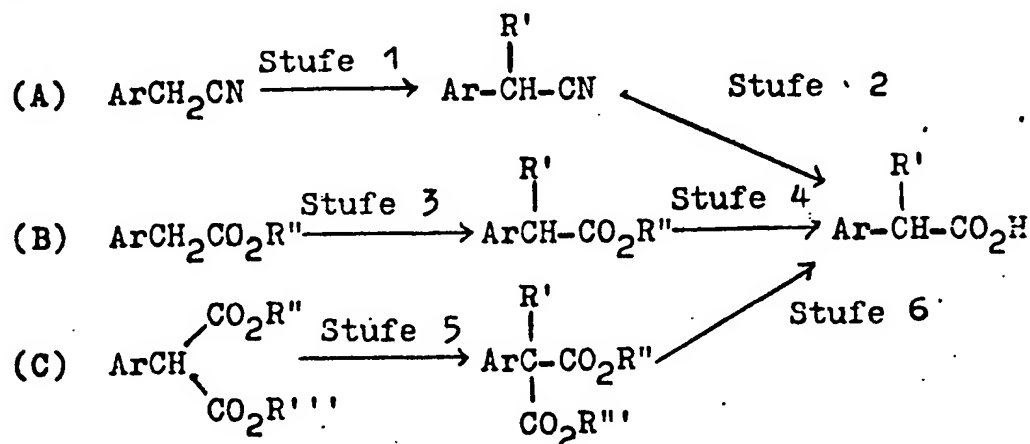
209	280				a	87	$C_{22}H_{26}O_4$ C: 75.38 H: 7.15	$m/z$ 1,5075 75.38 7.15
210	281	$C_{22}H_{25}$			a	86	$C_{20}H_{24}O_3$ C: 75.89 H: 7.74	$m/z$ 1,5178 75.89 7.74
211	282				a	86	$C_{24}H_{26}O_3$ C: 77.27 H: 8.03	$m/z$ 1,5185 77.27 8.03
212	283				a	90	$C_{22}H_{26}O_3$ C: 78.07 H: 7.74	$m/z$ 1,5413 78.07 7.74
213	284				a	89	$C_{17}H_{22}O_3$ C: 74.42 H: 8.09	$m/z$ 1,4960 74.42 8.09
214	285				a	85	$C_{25}H_{25}O_3N$ C: 76.01 H: 6.93 N: 3.85	$m/z$ 1,5407 76.01 6.93 3.85

215	286	CH <sub>3</sub> -			a	91	C <sub>19</sub> -2203 C: 76.48 H: 7.43	28.15 1,5202 75.41 7.55
216	287	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -			a	87	C <sub>20</sub> -2403 C: 76.89 H: 7.74	28.15 1,5165 76.71 7.85
217	288				a	88	C <sub>21</sub> -2603 C: 77.27 H: 8.03	28.15 1,5153 77.25 8.03
218	289	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -			a	88	C <sub>21</sub> -2603 C: 77.27 H: 8.03	27 1,5150 77.45 8.01
219	290				a	92	C <sub>22</sub> -2803 C: 77.61 H: 8.39	27 1,5134 77.76 8.25
220	291				a	89	C <sub>23</sub> -2803 C: 78.37 H: 8.01	27 1,5363 78.43 8.03

221	292	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$			a	89	$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_3$ C: 78.83 H: 7.48	$\Sigma_{25} 1,5345$ $\Sigma_{25} 78.83$ $\Sigma_{25} 7.48$
222	293	$\text{CH}=\text{CHCH}_2-$			a	90	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_3$ C: 79.28 H: 6.94	$\Sigma_{25} 1,5363$ $\Sigma_{25} 79.28$ $\Sigma_{25} 6.94$
223	294	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$			a	86	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$ C: 76.40 H: 8.34	$\Sigma_{28} 1,4995$ $\Sigma_{28} 76.40$ $\Sigma_{28} 8.34$
224	295	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$			a	82	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_3$ C: 79.53 H: 7.23	$\Sigma_{22} 1,5355$ $\Sigma_{22} 79.53$ $\Sigma_{22} 7.23$
225	296	$\text{CH}_3\text{CH}_2-$			a	89	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2$ C: 82.46 H: 7.55	$\Sigma_{19} 1,5210$ $\Sigma_{19} 82.46$ $\Sigma_{19} 7.55$
226	297	$\text{CH}_3\text{CH}_2-$			a	78	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3$ C: 76.43 H: 7.43	$\Sigma_{20} 1,5542$ $\Sigma_{20} 76.43$ $\Sigma_{20} 7.43$

227	298	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3\text{S}-$ 		a	84	$\begin{array}{l} \text{C: } 25.26, 25.36 \\ \text{O: } 72.86 \\ \text{H: } 6.75 \\ \text{S: } 7.69 \end{array}$	$\begin{array}{l} m/z \ 1,5537 \\ 73, 92 \\ 6, 40 \\ 7, 61 \end{array}$
228	299	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$			a	87	$\begin{array}{l} \text{C: } 23.24, 24.04 \\ \text{O: } 72.89 \\ \text{H: } 6.64 \end{array}$	$\begin{array}{l} m/z \ 1,5356 \\ 73, 77 \\ 6, 42 \end{array}$
229	300	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$			a	91	$\begin{array}{l} \text{C: } 23.26, 24.03 \\ \text{O: } 72.91 \\ \text{H: } 6.40 \end{array}$	$\begin{array}{l} m/z \ 1,5412 \\ 73, 79 \\ 7, 53 \end{array}$

Der größte Teil der wichtigen Zwischenprodukte im erfindungsgemäßen Verfahren, d.h. der disubstituierten Essigsäuren, läßt sich in hoher Ausbeute nach einem der Verfahren (A), (B) oder (C) herstellen:



Ar bedeutet einen Arylrest, R' einen Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest, R'' ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest und R''' einen niederen Alkylrest.

#### Stufe 1:

Das entsprechende Arylacetonitril wird mit einem entsprechenden Halogenid oder Sulfonsäureester der allgemeinen Formel R'-X in einem inerten Lösungsmittel, wie einem Äther, Tetrahydrofuran, Benzol oder Toluol, und in Gegenwart von flüssigem Ammoniak bei Verwendung von Natriumamid als Base, in Gegenwart einer Base, z.B. einem Alkalimetall, Alkalimetallhydrid oder Alkalimetallamid, bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur alkyliert.

#### Stufe 2:

Die Hydrolyse des Nitrils wird in an sich bekannter Weise, z.B. durch Erhitzen mit einer Mineralsäure oder einem Alkalimetall-



hydroxid, durchgeführt.

Stufe 3 und 4:

Die entsprechende Phenyllessigsäure oder deren niedriger Alkyl-ester wird mit einem entsprechenden Halogenid oder Sulfonsäure-ester der allgemeinen Formel  $R'-X$  in einem inerten Lösungsmittel und in Gegenwart einer Base, wie einem Alkalimetall oder Alkalimetallhydrid oder n-Butyllithium, bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur alkyliert. Bei Verwendung eines niedrigeren Alkylesters wird der erhaltene Ester in an sich bekannter Weise mit einer Säure oder einer Base verseift.

Stufe 5:

Der Arylmalonsäureester, der durch Carbalkoxylierung des entsprechenden Arylessigsäureesters zugänglich ist, wird mit dem entsprechenden Halogenid oder Sulfonsäureester der allgemeinen Formel  $R'-X$  in Gegenwart eines Alkalimetallalkoholats oder eines Alkalimetallhydrids als Base in einem inerten Lösungsmittel oder einem Alkohol, der dem Alkalimetallalkoholat entspricht, alkyliert.

Stufe 6:

Die Verseifung und Decarboxylierung kann in an sich bekannter Weise mit einer Säure oder einer Base und Erhitzen durchgeführt werden. Man kann auch den Diester mit einem Alkalimetallalkoholat in einem Alkohol erhitzen, wobei der Diester unter Decarboxylierung in den Monoester umgewandelt wird. Der Monoester wird in an sich bekannter Weise in hoher Ausbeute zur entsprechenden Carbonsäure verseift.

Die Herstellung der verfahrensgemäß eingesetzten Carbonsäuren wird in den nachstehenden Beispielen erläutert.

#### B e i s p i e l    A

##### $\alpha$ -Isopropyl-4-methoxyphenylacetonitril

14,72 g (0,1 Mol) 4-Methoxyphenylacetonitril in 10 ml wasserfreiem Toluol werden unter Rühren innerhalb 30 Minuten zu einer auf 70°C erwärmten Suspension von 2,64 g (0,11 Mol) Natriumhydrid und 18,45 g (0,15 Mol) Isopropylbromid in 100 ml wasserfreiem Toluol und 10 ml wasserfreiem Dimethylformamid gegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch 3 Stunden auf 80 bis 85°C erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und in 200 ml Eiswasser gegossen. Die organische Lösung wird abgetrennt und die wäßrige Lösung zweimal mit Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden nacheinander mit Wasser und gesättigter wäßriger Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 5,70 g (83,0 % d. Th.)  $\alpha$ -Isopropyl-4-methoxyphenylacetonitril vom Kp. 0,15 95 bis 96°C.

In ähnlicher Weise werden folgende  $\alpha$ -Isopropylphenylacetonitrile hergestellt:

		Kp. °C/mm Hg	Ausbeute %
4-Brom- $\alpha$ -isopropylphenyl-acetonitril	1)	90 - 93 /0,10	82,1
4-Äthyl- $\alpha$ -isopropylphenyl-acetonitril	2)	96 - 98 /0,10	85,1
4-Isopropyl- $\alpha$ -isopropylphenyl-acetonitril	3)	100 - 102 /0,40	83,5
3-Chlor- $\alpha$ -isopropylphenyl-acetonitril	4)	104 - 106 /0,30	80,7
4-Fluor- $\alpha$ -isopropylphenyl-acetonitril	5)	89 - 90 /5,0	80,7
3-Fluor- $\alpha$ -isopropylphenyl-acetonitril	6)	89 - 90 /5,0	81,1
4-Thiomethyl- $\alpha$ -isopropylphenyl-acetonitril	7)	105 /0,10	75,1
2,4,6-Trimethyl- $\alpha$ -isopropylphenyl-acetonitril	8)	87 - 88 /0,20	53,1
3-Trifluormethyl- $\alpha$ -isopropylphenyl-acetonitril	9)	95 - 96 /5,0	87,9
3,4-Methylenedioxy- $\alpha$ -isopropylphenyl-acetonitril	10)	95 - 100 /0,2	78,2
3-Phenoxy- $\alpha$ -isopropylphenyl-acetonitril	11)	147 - 148 /0,3	85,2

- 1) Das eingesetzte 4-Bromphenylacetonitril wird aus 4-Bromtoluol hergestellt, das bei 180°C mit Brom bromiert und mit Kaliumcyanid in einem Gemisch von DMSO-H<sub>2</sub>O in das Nitril überführt wird.
- 2) Äthylbenzol wird nach Kosolopoff (J. Am. Chem. Soc., Bd. 68 (1946), S. 1670 chlormethyliert. Die Chlormethylverbindung wird durch fraktionierende Destillation gereinigt und auf die vorstehend beschriebene Weise in das Nitril überführt.

- 3) Isopropylbenzol wird chlormethyliert und in das Nitril überführt.
- 4) Technisch erhältliches 3-Chlorbenzylchlorid wird in das Nitril überführt.
- 5) 3-Fluortoluol und 4-Fluortoluol werden mit NBS in Tetra-  
6) chlorkohlenstoff bromiert und anschließend in die Nitrile überführt.
- 7) Thioanisol wird mit Paraformaldehyd und Zinkchlorid in schlechter Ausbeute chlormethyliert und anschließend in das Nitril überführt.
- 8) Mesitylen wird chlormethyliert und in das Nitril überführt. In diesem Fall verläuft die Chlormethylierung selbst bei erhöhter Temperatur (110°C) und langen Reaktionszeiten (15 Stunden) sehr langsam.
- 9) 3-Brombenzotrifluorid wird nach der Grignard-Methode (R. Filler und H. Novar, J. Org. Chem., Bd. 25 (1960), S. 733 in das 3-Hydroxymethylbenzotrifluorid umgewandelt und hierauf mit HBR-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das Bromid und anschließend mit KCN-DMSO in das Nitril überführt.
- 10) Piperonylalkohol wird mit Thionylchlorid bei 0°C in das Chlorid umgewandelt und anschließend mit KCN-DMSO zum Nitril umgesetzt.

- 11) m-Phenoxytoluol, hergestellt aus m-Kresol und Bromtoluol, wird mit Brom bei 230°C bromiert. Das entsprechende Bromid wird in das Nitril überführt.

#### B e i s p i e l      B

##### 4-Brom- $\alpha$ -isopropylphenyllessigsäure

20 g 4-Brom- $\alpha$ -isopropylphenylacetonitril wird 6 Stunden mit 140 ml 50volumprozentiger Schwefelsäure auf 145°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf 150 g Eis gegossen und dreimal mit jeweils 100 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden dreimal mit jeweils 70 ml 5prozentiger kalter Natronlauge extrahiert. Die wäßrigen Extrakte werden mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und hierauf mit Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden nacheinander mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 16,9 g (78,2 % d. Th.) weiße Kristalle, die für die nächste Stufe genügend rein sind. Ein Teil der Kristalle wird aus Benzol umkristallisiert; F. 97 bis 98°C.

#### B e i s p i e l      C

##### 4-Methoxy- $\alpha$ -isopropylphenyllessigsäure

12,8 g 4-Methoxy- $\alpha$ -isopropylphenylacetonitril in 200 ml Äthylenglykol und 40 g 50prozentiger Kalilauge werden 8 Stunden auf 140°C unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 200 ml Eiswasser eingegossen und mit Äther extrahiert. Die wäßrige Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und dreimal mit jeweils 150 ml Diäthyläther extra-

hiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden nacheinander mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 11,30 g (80,4 % d. Th.) weiße Kristalle. Nach Umkristallisation aus Benzol schmilzt die Verbindung bei 146 bis 148°C.

In ähnlicher Weise werden folgende Carbonsäuren hergestellt:

Produkt	Hydro- lyse- methode	Aus- beute, %	NMR-Signale (CHCl <sub>3</sub> , in ppm)
3-Trifluormethyl- $\alpha$ - isopropylphenylessig- säure	A	25,0	0,74 (3H, d. J=7Hz), 1,07 (3H, d. J=7Hz), 1,9-2,6 (1H, m.), 3,22 (1H, d. J=10Hz), 7,4-7,7 (4H, m.) 10,6 (1H, b.S.)
4-Fluor- $\alpha$ -isopropyl- phenylessigsäure	A	85,2	0,69 (3H, d. J=7Hz), 1,05 (3H, d. J=7Hz), 1,9-2,6 (1H, m.) 3,10 (1H, d. J=12Hz) 6,9-7,4 (4H, m.), 9,70 (1H, b.S.)
4-Thiomethyl- $\alpha$ - isopropyl- phenylessigsäure	B	78,2	0,69 (3H, d. J=6,5Hz), 1,07 (3H, d. J=6,5Hz), 2,42 (3H, S), 3,07 (1H, d. J=10Hz), 7,19 (4H, S.) 9,64 (1H, b.S.)
2,4,6-Trimethyl- $\alpha$ - isopropylphenyl- essigsäure	A	34,5	0,61 (3H, d. J=7Hz), 1,15 (3H, d. J=7Hz), 1,22 (3H, S.), 1,32 (6H, S.) 2,25-2,95 (1H, m.), 3,68 (1H, d. J=10Hz), 6,82 (2H, b.S.), 9,50 (1H, b.S.)
3-Methoxy- $\alpha$ -isopropyl- phenylessigsäure	B	87,2	0,65 (3H, S. J=7Hz), 1,05 (3H, S. J=7Hz), 1,7-2,6 (1H, m.), 3,07 (1H, d. J=11Hz), 3,75 (3H, S.), 6,5-7,1 (4H, m.), 6,2 (1H, b.S.)
4-Methyl- $\alpha$ -isopropyl- phenylessigsäure	A	88,2	0,68 (3H, d. J=7Hz), 1,05 (3H, d. J=7Hz), 1,95-2,50 (1H, m.), 2,29 (3H, S.), 3,05 (1H, d. J=11Hz), 7,11 (Zentrum) 4H, AB Type 8) 9,52 (1H, b.S.)

\* ) Die NMR-Signale haben folgende Bedeutung:

S: Singulett; d: Dublett; m: Multipllett, bS: breites Singulett

\* ) Hydrolyse-methode A: 50prozentige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

Methode B: Äthylenglykol-Kalilauge

### B e i s p i e l D

#### 2-Phenyl-2-allylmalonsäurediäthylester

23,60 g (0,10 Mol) 2-Phenylmalonsäurediäthylester (hergestellt aus Phenylelessigsäurediäthylester nach Org. Synth. Coll. Vol. 2, S. 203) in 20 ml wasserfreiem Benzol werden bei 30 bis 40°C unter Rühren zu einer Lösung von 2,38 g (0,12 Mol) Natriumhydrid in 150 ml wasserfreiem Benzol gegeben. Das Gemisch wird 30 Minuten auf 40°C erwärmt. Das gebildete weiß gefärbte Enolat wird bei 5°C mit einer Lösung von 24,2 g (0,10 Mol) Allylbromid in 20 ml wasserfreiem Benzol gegeben. Danach wird das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch in 200 ml Eiswasser gegossen, die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige Schicht zweimal mit jeweils 100 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Lösungen werden vereinigt und nacheinander mit 5prozentiger Salzsäure, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 24,27 g (87,90 % d. Th.) 2-Phenyl-2-allylmalonsäurediäthylester vom Kp.<sub>0,25</sub> 115 bis 120°C.

### B e i s p i e l E

#### $\alpha$ -Allylphenylelessigsäureäthylester

20,0 g (0,072 Mol) Allylphenylmalonsäurediäthylester in 250 ml wasserfreiem Äthanol werden 5 Stunden mit 7,4 g Natriumäthylat unter Rückfluß gekocht. Danach wird das Äthanol unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in 75 ml Eiswasser eingegossen. Das Gemisch wird dreimal mit jeweils 50 ml



Diäthyläther extrahiert, die vereinigten Ätherextrakte werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 12,54 g (85,3 % d. Th.) der angegebenen Verbindung vom Kp.<sub>0,13</sub> 60 bis 63°C.

#### B e i s p i e l F

##### α-Allvlphenylelessigsäure

Der in Beispiel E erhaltene Äthylester wird mit einer Lösung von 10 Prozent Kaliumhydroxid in Methanol bei Raumtemperatur in üblicher Weise verseift. Die Säure wird in einer Ausbeute von 94,6 Prozent der Theorie und vom Schmelzpunkt 34°C erhalten.

#### B e i s p i e l G

##### 2-Phenyl-2-propargylmalonsäurediäthylester

Gemäß Beispiel D wird der Malonsäurediäthylester in 81,7prozentiger Ausbeute hergestellt. Kp.<sub>0,15</sub> 115 bis 120°C.

#### B e i s p i e l H

##### α-Propargylphenylelessigsäure

20,0 g (0,073 Mol) 2-Phenyl-2-propargylmalonsäurediäthylester werden 2 Stunden in 330 g einer 5prozentigen Lösung von Kaliumhydroxid in Methanol unter Rückfluß gekocht und verseift. Danach wird das Methanol unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in 150 ml kaltem Wasser gelöst und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Es erfolgt spontane Decarboxylierung. Die Monocarbonsäure wird mit Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird eingedampft. Ausbeute 12,4 g (97,6 % d. Th.) vom F. 90 bis 93°C.

### B e i s p i e l I

Die Verbindungen mit einer Isopropenylgruppe in der  $\alpha$ -Stellung, wie die Verbindungen Nr. 83, 85 und 125, können in üblicher Weise aus dem entsprechenden Säurechlorid durch Veresterung hergestellt werden, doch wandert die Doppelbindung der Isopropenylgruppe leicht in die  $\alpha,\beta$ -Stellung. Nach chromatographischer Reinigung werden die Verbindungen in niedriger Ausbeute erhalten.

Folgende Methoden ergeben bessere Ergebnisse.

#### 3'-Phenoxybenzyl- $\alpha$ -isopropenyl-4-methoxyphenylacetat

(Verbindung Nr. 82)

(1) Eine aus 38,4 g Isopropylbromid und 7,3 g Magnesium in 90 ml wasserfreiem Diäthyläther hergestellte Lösung von Isopropylmagnesiumbromid wird unter Eiskühlung mit einer Lösung von 16,6 g 4-Methoxyphenylessigsäure in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran versetzt. Danach wird die Lösung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierauf wird die Lösung mit einer Lösung von 7,0 g wasserfreiem Aceton in 20 ml wasserfreiem Toluol versetzt und 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 15prozentiger Schwefelsäure angesäuert, die wäßrige Phase abgetrennt und mit Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit 10prozentiger wäßriger Natriumcarbonatlösung extrahiert. Der wäßrige Extrakt wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Äthylacetat umkristallisiert. Ausbeute 12,4 g

(55,2 % d. Th.) 4-Methoxy- $\beta$ , $\beta$ -dimethylatropasäure vom F. 124 bis 125°C.

(2) Eine Lösung von 5,0 g der erhaltenen Atropasäure und 4,5 g Triäthylamin in 50 ml Dimethylformamid wird unter Kühlung im Eisbad allmählich mit 7,0 g 3-Phenoxybenzylbromid versetzt und 15 bis 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Gemisch in kalte 10prozentige Schwefelsäure eingegossen und mit Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird mit 10prozentiger wäßriger Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es hinterbleiben 4,8 g roher Hydroxyester, der durch 13-stündiges Erhitzen auf 80°C mit Phosphor-  
pentoxid dehydratisiert wird. Nach dem Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt der rohe Isopropenylester als dunkel gefärbtes Öl. Durch chromatographische Reinigung an Kieselgel werden 1,9 g (40,5 % d. Th.) reiner Ester erhalten;  $n_D^{16}$  1,5798.

#### B e i s p i e l K

##### 2-(Cyclohexan-1'-ol-1'-yl)-buttersäureäthylester

Diese Verbindung wird aus 29,3 g 2-Brombuttersäureäthylester, 14,7 g Cyclohexanon und 9,51 g Zink in 50 ml Benzol und 25 ml Toluol nach Reformatsky hergestellt; Ausbeute 16,4 g (51 % d. Th.) vom Kp.<sub>4</sub> 116 bis 117°C.

#### B e i s p i e l L

##### 2-(Cyclohexen-1-yl)-buttersäureäthylester

16,4 g des in Beispiel K hergestellten Hydroxyesters werden mit 11 g Phosphor-  
pentoxid in 60 ml wasserfreiem Benzol 3 Stunden

unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 80 ml kaltes Wasser eingegossen, die organische Lösung wird abgetrennt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 11,6 g (76,5 % d. Th.) eines hellgelben Öls vom Kp.<sub>4</sub> 88 bis 92°C.

#### B e i s p i e l M

##### 2,3-Diäthyl-3-hydroxy-pentancarbonsäureäthylester

In ähnlicher Weise wie in Beispiel K wird diese Verbindung aus 3-Pentanen und 2-Brombuttersäureäthylester hergestellt. Ausbeute 52,8 % d. Th.; Kp.<sub>20</sub> 113 bis 121°C.

#### B e i s p i e l N

Der in Beispiel M hergestellte Hydroxyester wird auf die vorstehend beschriebene Weise mit Phosphorpentoxid in Benzol dehydratisiert. Ausbeute 68,2 % d. Th., Kp.<sub>22</sub> 95 bis 98°C.

Verbindungen des Typs, die durch die Verbindungen Nr. 18, 21, 245, 246 und 248 gekennzeichnet sind, werden aus der entsprechenden Carbonsäure oder dem Säurechlorid hergestellt, die durch Hydrolyse des Äthylesters erhalten wird, der in ähnlicher Weise/wie in den Beispielen K bis N beschrieben ist. Die Hydrolyse kann in an sich bekannter Weise mit einer Lösung von Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid in Methanol bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die erhaltene Carbonsäure enthält eine geringe Menge an Doppelbindungsisomeren (bis zu etwa 10 Prozent), die rohe Carbonsäure wird jedoch ohne Abtrennung der Isomeren verestert und das Produkt in der letzten Stufe chromatographisch

an Kieselgel gereinigt.

Die Acetatverbindungen der allgemeinen Formel I besitzen eine ausgezeichnete pestizide Wirkung. Zur Herstellung von pestiziden Mitteln können die Verbindungen mit Lösungsmitteln, Füllstoffen, Verdünnungsmitteln, anderen Wirkstoffen, Dispergiermitteln, Netzmitteln, Ausbreitemitteln, Treibmitteln, Emulgiermitteln und Lockmitteln in an sich bekannter Weise zu emulgierbaren Konzentraten, benetzbaren Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, feinkörnigen Mitteln, Überzugsmitteln, Pulvern, Ölpräparaten, Aerosolen, Moskitowendel oder Räuchermittel verarbeitet werden. Die Wirkung der aus den Acetatverbindungen der Erfindung hergestellten pestiziden Mitteln geht aus folgenden Experimenten hervor.

#### Experiment 1

Durch Vermischen der Verbindungen (1) bis (300) mit Xylol und Sorpol SM-200, einem Netzmittel, in einem Gewichtsverhältnis von 25 Prozent, 50 Prozent bzw. 25 Prozent werden emulgierbare Konzentrate hergestellt. 20 bis 25 Tage alte Reispflanzen werden in Töpfen gezogen und mit einer 300-fach verdünnten Lösung der erhaltenen emulgierbaren Konzentrate sowie einer 300-fach verdünnten Lösung eines benetzbaren Pulvers mit 30 Prozent Carbaryl als Wirkstoff zum Vergleich in einer Menge von 10 ml/Topf gesprüht. Sodann werden die Töpfe mit einem zylindrischen Drahtnetz bedeckt. Auf die mit dem Carbaryl sowie der Verbindung 1 bis 21 und 102 bis 110 behandelten Reispflanzen werden 15 kleine braune Pflanzenhüpfer (*Delphacodes striatella* Fallén) freigelassen, während auf die mit dem Carbaryl und den Verbindungen

(22) bis (101) und (111) bis (300) behandelten Reispflanzen jeweils 15 grüne Reispflanzenhüpfer (*Nephotettix bipunctatus* cincticeps Uhler) freigelassen wurden. Einen Tag nach der Behandlung sind mehr als 90 Prozent der Schadinsekten von den Verbindungen der Erfindung und dem Carbaryl abgetötet.

#### Experiment 2

Von den gemäß Experiment 1 hergestellten emulgierbaren Konzentraten wurden die in Tabelle I aufgeführten Verbindungen mit Wasser auf die Versuchskonzentrationen verdünnt. 200 ml dieser verdünnten Lösungen werden in ein 300 ml fassendes Becherglas gegeben. 30 Moskitolarven werden jeweils in ein Becherglas gegeben und 1 Tag stehengelassen. Danach wird die Mortalität berechnet und der Wert für die  $LC_{50}$ , d.h. die 50prozentige lethale Konzentration, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Zum Vergleich wird ein emulgierbares Konzentrat von Lindan verwendet.

Tabelle I

Insektizide Aktivität gegenüber Moskitolarven  
(*Culex pipiens*)

Emulgierbares Konzentrat der Verbindung	LC <sub>50</sub> (ppm)	Emulgierbares Konzentrat der Verbindung	LC <sub>50</sub> (ppm)
(1)	0,0015	(2)	0,0034
(10)	0,0030	(14)	0,0026
(16)	0,0014	(102)	0,0095
(103)	0,0092	(104)	0,0120
(105)	0,0105	(110)	0,0125
(111)	0,0025	(112)	0,0046
(113)	0,0053	(115)	0,0050
(119)	0,0044	(120)	0,0040
(121)	0,0037	(125)	0,0032
(126)	0,0056	(128)	0,0047
(145)	0,0039	(165)	0,0012
(167)	0,0043	(177)	0,0074
(180)	0,0072	(181)	0,0820
(183)	0,0885	(184)	0,0078
(204)	0,0075	(206)	0,0032
(210)	0,0035	(212)	0,0037
(214)	0,0127	(215)	0,0132
(226)	0,0135	(227)	0,0019
(231)	0,0014	(298)	0,0097
Lindan	0,22		

Experiment 3

Eine 2000-fach verdünnte Lösung der gemäß Experiment 1 hergestellten emulgierbaren Konzentrate aus den nachstehend in Tabelle II aufgeführten Verbindungen wird auf 12 Tage alte Bohnenpflanzen in einer Menge von 10 ml pro Topf verspritzt. Die auf diese Weise behandelten Pflänzchen werden abgeschnitten und in eine Weithalsflasche gegeben. In gleicher Weise wird eine unbehandelte Bohnenpflanze des gleichen Alters abgeschnitten.

ten und in eine andere Weithalsflasche gegeben. Ein weiteres unbehandeltes Bohnenpflänzchen wird mit Stäbchen mit einem behandelten Bohnenpflänzchen verbunden. Ein Blatt der Bohnenpflanze, das mit einer Anzahl von Lindenspinnmilben (*Tetranychus telarius*) befallen war, wird auf die Mitte der Stäbchen aufgebracht und 2 Tage darauf belassen. Durch Bestimmung der Zahl der Spinnmilben, die auf der behandelten Bohnenpflanze und der unbehandelten Bohnenpflanze ausschwürmten, wird die abweisende Wirkung (Repellent-Wirkung) folgendermaßen bestimmt:

-	=	Verhältnis der Zahl der Spinnmilben auf der unbehandelten Bohnenpflanze zur behandelten Bohnenpflanze	1 : 1
+	=	"	bis zu 4 : 1
++	=	"	mehr als 4 : 1

Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.



Tabelle II

Repellent-Wirkung gegenüber Lindenspinnmilben

Emulgierbares Konzentrat der Verbindung	Repellent- Wirkung	Emulgierbares Konzentrat der Verbindung	Repellent- Wirkung
(1)	++	(3)	+
(4)	++	(10)	++
(18)	+	(23)	+
(29)	++	(35)	+
(45)	++	(65)	+
(73)	+	(82)	++
(92)	++	(98)	++
(116)	++	(117)	++
(118)	++	(121)	++
(124)	+	(127)	++
(130)	+	(165)	++
(168)	++	(175)	++
(176)	++	(177)	++
(178)	++	(200)	++
(204)	++	(206)	++
(210)	++	(216)	++
(217)	++	(218)	++
(219)	++	(220)	++
(221)	++	(227)	++
(234)	++	(235)	++

Experiment 4

0,2prozentige Ölspritzmittel werden aus den Verbindungen (1), (2), (8), (14), (22), (25), (26), (27), (51), (62), (73), (82), (86), (88) bis (90), (92), (94), (96), (111), (119), (121), (165), (175), (180), (184), (185), (195), (200), (201) und (208) sowie Allethrin mit raffiniertem Kerosin hergestellt. Etwa 50 erwachsene Moskitos (*Culex pipiens*) werden in einem würfelförmigem Glaskasten mit der Kantenlänge 70 cm freigelassen

und mit jeweils einem der erhaltenen Ölspritzmittel in einer Menge von 0,7 ml und einem Druck von  $1,5 \text{ kg/cm}^2$  besprüht. Mehr als 80 Prozent der Moskitos wurden sowohl durch das Allethrin als auch die Verbindungen der Erfindung enthaltende Ölspritzmittel bewegungsunfähig gemacht.

#### Experiment 5

Eine Gruppe von 20 orientalischen Stubenfliegen wird in einen würfelförmigen Glaskasten mit der Kantenlänge 70 cm freigelassen und mit jeweils einem der gemäß Experiment 4 hergestellten Ölpräparate mit den nachstehend in Tabelle III angegebenen Verbindungen sowie mit Allethrin in einer Menge von 0,7 ml und einem Druck von  $1,5 \text{ kg/cm}^2$  besprüht. Der Versuch wird mehrmals wiederholt, und die Zahl der bewegungsunfähig gemachten Fliegen wird bestimmt. Hieraus wird der Wert für die  $KT_{50}$ , das ist die Zeit, bei der 50 Prozent der Fliegen bewegungsunfähig gemacht sind, berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Tabelle III

Knock-down-Wirkung gegenüber orientalischen Stuben-  
fliegen

Ölspritzmittel der Verbindung	KT <sub>50</sub> (sec)	Ölspritzmittel der Verbindung	KT <sub>50</sub> (sec)
(1)	167	(8)	120
(22)	136	(51)	104
(62)	154	(63)	140
(82)	132	(83)	147
(89)	155	(96)	92
(111)	138	(119)	132
(121)	130	(165)	145
(175)	152	(180)	157
(184)	142	(185)	137
(195)	140	(200)	114
(201)	105	(208)	150
Allethrin	186		

Experiment 6

Jede der Verbindungen (22), (51), (62), (63), (82), (86), (125), (150), (160), (176), (177), (178), (184), (185), (191), (195), (200), (201), (204), (208), (210), (212) und (226) wird mit der fünffachen Gewichtsmenge Piperonylbutoxid versetzt und in Aceton zu einer bestimmten Konzentration gelöst. Die Acetonlösungen werden auf die dorsale Thoraxplatte von orientalischen Stubenfliegen mit einer Mikrospritze aufgebracht. Aus den in Tabelle IV zusammengefaßten Ergebnissen geht die potenzierende Wirkung des Piperonylbutoxids bei den Verbindungen der Erfindung hervor.

## Tabelle IV

Potenzierende Wirkung der insektiziden Aktivität nach  
Zusatz von Piperonylbutoxid

Verbindung Nr.	Potenzierende Verstärkung	Verbindung Nr.	Potenzierende Verstärkung
(22)	5,0	(51)	7,2
(62)	5,3	(63)	4,8
(82)	6,7	(86)	4,5
(119)	5,5	(125)	6,0
(150)	4,2	(160)	7,2
(176)	5,2	(177)	5,8
(178)	5,4	(184)	5,6
(185)	5,0	(191)	4,3
(195)	5,7	(200)	7,5
(201)	7,0	(204)	4,7
(206)	5,1	(208)	5,2
(210)	4,8	(212)	5,0
(226)	4,5		

Aus den vorstehenden Experimenten ist ersichtlich, daß die Verbindungen der Erfindung eine ausgezeichnete biologische Aktivität gegenüber verschiedenen Schadinsekten und Milben besitzen.

In Tabelle V ist die Toxizität typischer Verbindungen der Erfindung bei Mäusen nach oraler Verabfolgung zusammengefaßt.

Verbindung Nr.	LD <sub>50</sub> , mg/kg	Verbindung Nr.	LD <sub>50</sub> , mg/kg
(1)	> 1000	(2)	> 1000
(8)	750	(22)	900
(62)	> 1000	(63)	> 1000
(80)	> 1000	(82)	> 1000
(108)	> 1000	(119)	> 1000
(125)	> 1000	(129)	> 1000
(130)	> 1000	(145)	> 1000
(150)	> 1000	(176)	> 1000
(184)	940	(206)	> 1000

Die Verbindungen der Erfindung können zur Bekämpfung der verschiedensten Schadinsekten, wie Moskitos, Stubenfliegen und Kakerlaken, Getreideinsekten, wie Reisbohrer (*Calandra oryzae*) und Milben, sowie anderer in der Landwirtschaft schädlicher Insekten, wie Pflanzenhüpfer, grüne Reisblatthüpfer (*Nephotettix bipunctatus cincticeps* Uhler), Kohlwürmer (*Barathra brassicae* Linné) Kohlschaben (*Plutella maculipennis* Curtis), Noctuidae, Kohlweißlingen (*Pieris rapae* Linné), Reisstengelbohrer (*Chilo suppressalis* Walker), Aphiden, Tortrices und Blattbohrer verwendet werden.

Die Verbindungen können ferner in Getreidelagern, im Gartenbau, in Gewächshäusern und bei der Lebensmittelverpackung verwendet werden.

Zur Herstellung von pestiziden Mitteln können bessere Wirkungen durch Verwendung einer Kombination von zwei oder mehr Verbindungen der Erfindung erzielt werden. Ferner kann durch Kombination einer oder mehrerer Verbindungen der Erfindung mit

anderen Pestiziden ein breiteres Wirkungsspektrum erreicht werden. Als weitere pestizide Verbindungen kommen z.B. Organochlorverbindungen, wie DDT, BHC und Methoxychlor, organische Phosphorverbindungen, wie Sumithion, DDVP, Diazinon, Phenthion und Cyanox, Carbamate, wie 1-Naphthyl-N-methylcarbammat, 3,4-Dimethylphenyl-N-methylcarbammat und 3,5-Dimethylphenyl-N-methylcarbammat, Cyclopropancarbonsäureester, wie Pyrethrin, Allethrin, Neopynamin, Chrysron, 3-Phenoxybenzylchrysanthemat, 5-Propargylfurfurylchrysanthemat und ihre geometrischen oder optischen Isomeren, sowie Piperonylbutoxid, Sulfoxid, Safroxan, I.B.T.A. (Isobornyithiocyanoacetat) und S-421 (Octachlordipropyläther) in Frage, welche die Wirkung der Acetatverbindungen der Erfindung synergetisch verstärken. Zur Herstellung von Räuchermitteln werden im allgemeinen noch Terephthalsäure, Isophthalsäure und BHT zugesetzt. Phenolderivate, Bisphenolderivate, Arylamine, wie Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin, Phenyl- $\beta$ -naphthylamin oder ein Kondensationsprodukt aus Phenetidin und Aceton werden als Stabilisatoren verwendet. Ferner können noch andere insektizide oder mitizide Verbindungen, wie Padan und Galecron, antimikrobielle Verbindungen, Nematozide, Herbizide, Düngemittel und andere landwirtschaftliche Chemikalien zugesetzt werden.

Die Herstellung von pestiziden Mitteln und ihre Wirkung ist in den nachstehenden Rezeptoren und Beispielen erläutert. Teile beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

#### Rezeptur 1

Jeweils 20 Teile der Verbindungen Nr. (1) bis (110) werden mit jeweils 10 Teilen Sumithion, 10 Teilen Sorpol SM-200 (ein Netz-

mittel) und 60 Teilen Xylol gründlich vermischt. Es werden emulgierbare Konzentrate erhalten.

#### Rezeptur 2

Jeweils 10 Teile der Verbindungen (111) bis (192) werden mit jeweils 10 Teilen Cyanox, 10 Teilen Sorpol SM-200 und 70 Teilen Xylol gründlich vermischt. Es werden emulgierbare Konzentrate erhalten.

#### Rezeptur 3

Jeweils 15 Teile der Verbindungen Nr. (193) bis (232) werden mit jeweils 30 Teilen Piperonylbutoxid, 15 Teilen Sorpol SM-200 und 40 Teilen Xylol gründlich vermischt. Es werden emulgierbare Konzentrate erhalten.

#### Rezeptur 4

Jeweils 15 Teile der Verbindungen Nr. (233) bis (300) werden mit jeweils 20 Teilen eines 25prozentigen Pyrethrinextrakts, 20 Teilen Piperonylbutoxid, 15 Teilen Sorpol SM-200 und 30 Teilen Xylol gründlich vermischt. Es werden emulgierbare Konzentrate erhalten.

#### Rezeptur 5

Jeweils 0,5 Teile der Verbindungen Nr. (1), (10), (102), (103), (108) und (111) bis (115) werden in Kerosin bis zu einer Gesamtmenge von 100 Teilen gelöst. Es werden Ölspritzmittel erhalten.

Rezeptur 6

Jeweils 0,2 Teile der Verbindungen Nr. (116) bis (192) werden mit jeweils 0,1 Teil Allethrin- $\alpha$ -trans-chrysanthemat und 1,5 Teilen Safroxan vermischt und in Kerosin bis zu 100 Teilen gelöst. Es werden Ölspritzmittel erhalten.

Rezeptur 7

Jeweils 0,2 Teile der Verbindungen Nr. (193) bis (300) werden mit jeweils 0,1 Teil Neopynamin und 1,5 Teilen S-421 vermischt und in Kerosin zu 100 Teilen gelöst. Es werden Ölspritzmittel erhalten.

Rezeptur 8

Jeweils 10 Teile der Verbindungen Nr. (1) bis (110) werden mit 10 Teilen 1-Naphthyl-N-methylcarbammat und 5 Teilen Sorpol SM-200 vermischt. Sodann wird das Gemisch mit 75 Teilen Talcum einer Korngröße von etwa 50 Mikron versetzt und gründlich vermischt. Man erhält benetzbare Pulver.

Rezeptur 9

Zur Herstellung von Moskitowendeln werden die nachstehend in Tabelle VI aufgeführten Wirkstoffe in 20 ml Methanol gelöst. Die Methanollösung wird mit 100 g eines Moskitowendelträgers, einem Gemisch aus Tabupulver, Pyrethrummark und Sägemehl im Gewichtsverhältnis 3 : 5 : 1 vermischt. Nach dem Abdampfen des Methanols wird das Gemisch mit 150 ml Wasser verknetet, zu Moskitowendeln stranggepreßt und getrocknet.



Tabelle VI

Rezepturen für Moskitowendel

<u>Nr.</u>	<u>Zusammensetzung</u>	
1.	Verbindung Nr. 1 Allethrin	0,3 g 0,3 g
2.	Verbindung Nr. 8 Allethrin	0,3 g 0,3 g
3.	Verbindung Nr. 22 Allethrin BHT	0,3 g 0,2 g 0,3 g
4.	Verbindung Nr. 37 Allethrin	0,3 g 0,3 g
5.	Verbindung Nr. 51 Allethrin-d-trans-chrysanthemat BHT	0,3 g 0,1 g 0,4 g
6.	Verbindung Nr. 62 5-Propargylfurfurylchrysanthemat BHT	0,2 g 0,2 g 0,8 g
7.	Verbindung Nr. 82 5-Propargyl-2-methyl-3-furyl- methylchrysanthemat BHT	0,3 g 0,1 g 0,4 g
8.	Verbindung Nr. 146 Allethrin-d-cis,trans-chrysanthemat BHT	0,3 g 0,1 g 0,5 g
9.	Verbindung Nr. 169 Allethrin BHT	0,3 g 0,2 g 0,5 g
10.	Verbindung Nr. 184 Allethrin BHT	0,3 g 0,3 g 0,3 g

Rezeptur 10

Die nachstehend in Tabelle VII aufgeführten Wirkstoffe werden in einem Lösungsmittelgemisch aus Xylol und raffiniertem Kerosin (1 : 1) zu 15 Teilen einer Lösung gelöst. Die Lösung wird in eine Sprühdose abgefüllt. Nach dem Aufsetzen des Ventils werden in die Sprühdose 85 Teile eines Treibmittels, z.B. ein

Fluorchlorkohlenwasserstoff, monomeres Vinylchlorid oder verflüssigtes Erdgas, eingefüllt. Man erhält Aerosolpräparate.

Tabelle VII

Aerosolpräparate

<u>Nr.</u>	<u>Zusammensetzung</u>	<u>Teile</u>
1.	Verbindung Nr. 22 3-Phenoxybenzyl-d-cis,trans-chrysanthemat	0,3 0,1
2.	Verbindung Nr. 22 Neopynamin I.B.T.A.	0,2 0,2 1
3.	Verbindung Nr. 62 Allethrin-d-trans-chrysanthemat Safroxan	0,2 0,2 2
4.	Verbindung Nr. 62 DDVP	0,3 0,3
5.	Verbindung Nr. 82 Sumithion Neopynamin	0,2 0,3 0,2
6.	Verbindung Nr. 82 Piperonylbutoxid	0,4 2,0
7.	Verbindung Nr. 88 Neopynamin Chrysron	0,2 0,2 0,1
8.	Verbindung Nr. 89 Allethrin-d-trans-chrysanthemat	0,3 0,2
9.	Verbindung Nr. 96 Allethrin-d-cis,trans-chrysanthemat Safroxan	0,2 0,2 2
10.	Verbindung Nr. 102 Neopynamin Piperonylbutoxid	0,4 0,1 1,5
11.	Verbindung Nr. 103 Allethrin S-421	0,4 0,1 1,5
12.	Verbindung Nr. 108 25prozentiger Pyrethrinextrakt Piperonylbutoxid	0,4 0,5 1,0
13.	Verbindung Nr. 125 I.B.T.A.	0,4 2

# Rezeptur 11

Zur Herstellung von Räuchermitteln werden die in Tabelle VIII aufgeführten Wirkstoffe in geeigneter Menge in Chloroform gelöst. Die Chloroformlösung wird gleichmäßig auf einer Asbestplatte mit den Abmessungen 2,5 cm x 1,5 cm x 0,3 mm adsorbiert. Sodann wird auf diese Asbestplatte eine unbehandelte Asbestplatte mit den gleichen Abmessungen aufgelegt. Dieser Schichtstoff kann auf einer Heizplatte erhitzt werden. Anstelle von Asbest können auch andere faserige Trägerstoffe, wie Karton, verwendet werden.

## Tabelle VIII

### Rezeptur zur Herstellung von Asbestplatten- Räuchermitteln

<u>Nr.</u>	<u>Zusammensetzung</u>	<u>Teile</u>
1.	Verbindung Nr. 51 Allethrin Piperonylbutoxid	0,05 g 0,02 g 0,07 g
2.	Verbindung Nr. 63 Allethrin-d-trans-chrysanthemat Piperonylbutoxid	0,07 g 0,01 g 0,1 g
3.	Verbindung Nr. 80 5-Propargylfurylmethylchrysanthemat Piperonylbutoxid BHT	0,5 g 0,02 g 0,15 g 0,1 g
4.	Verbindung Nr. 82 Allethrin Piperonylbutoxid BHT	0,04 g 0,04 g 0,08 g 0,1 g
5.	Verbindung Nr. 88 5-Propargyl-2-methyl-3-furylmethylchrysanthemat Piperonylbutoxid	0,05 g 0,02 g 0,15 g
6.	Verbindung Nr. 103 Allethrin Piperonylbutoxid	0,05 g 0,02 g 0,15 g
7.	Verbindung Nr. 107 5-Phenoxybenzylchrysanthemat	0,05 g 0,03 g
8.	Verbindung Nr. 125 Allethrin	0,05 g 0,01 g

## Rezeptur 12

Jeweils 1 Teil der Verbindung Nr. (22), (51), (62), (63), (83), (86), (94), (103), (108) und (125) werden mit jeweils 5 Teilen Piperonylbutoxid vermischt und in 20 Teilen Aceton gelöst. Nach Zusatz von 94 Teilen Diatomeenerde einer Teilchengröße von etwa 50 Mikron wird die Masse gründlich vermischt und das Aceton verdampft. Man erhält Streupulver.

### B e i s p i e l 1

10 Larven des Tabakwurms (*Spodoptera litura* Fabricius) im dritten Häutungsstadium werden in eine Glasschale mit hoher Seitenwand und einem Durchmesser von 14 cm gegeben. 1 ml einer 200-fach verdünnten wäßrigen Lösung der in den Rezepturen 1 und 3 erhaltenen emulgierbaren Konzentrate wird auf die Larven gesprüht. Die behandelten Larven werden dann in eine Glasschale überführt, in der ihnen Futter angeboten wird. 2 Tage nach der Behandlung sind durch jede der untersuchten Verbindungen mehr als 80 Prozent der Larven abgetötet.

### B e i s p i e l 2

Auf einem Feld, auf dem Rettiche im 5- bis 6-blättrigen Stadium wachsen, die mit grünen Pfirsichblattläusen (*Myzus persicae* Sulza) befallen sind, werden mit einer 200-fach verdünnten wäßrigen Lösung der in den Rezepturen 1, 2 und 4 erhaltenen emulgierbaren Konzentrate in einer Menge von 424 Liter/0,404 ha besprüht. 2 Tage nach der Behandlung ist die Populationsdichte der Pfirsichblattläuse auf mehr als 1/10 vermindert.

B e i s p i e l 3

Ein Stück Sperrholz mit den Abmessungen 15 cm x 15 cm x 0,4 cm wird mit einer 200-fachen verdünnten wäßrigen Lösung der in den Rezepturen 1 und 2 erhaltenen emulgierbaren Konzentrate in einer Menge von 50 ml/m<sup>2</sup> während 1 Stunde getränkt und anschließend getrocknet. Hierauf werden auf die Sperrholzplatte erwachsene Kakerlaken (*Blattella germanica* Linné) gesetzt. Innerhalb 3 Tagen sind mehr als 80 Prozent der Kakerlaken abgetötet.

B e i s p i e l 4

Ein Feld mit reifen Auberginen, das mit Larven des Kartoffelkäfers (*Epilachna sparsa orientalis* Dieke) befallen war, wird mit einer 200-fach verdünnten wäßrigen Lösung der gemäß Rezeptur 1 erhaltenen emulgierbaren Konzentrate in einer Dosis von 424 Liter pro 0,404 ha gespritzt. 30 Minuten nach der Behandlung sind 90 Prozent der Larven von den Pflanzen herabgefallen und bewegungsunfähig gemacht. 24 Stunden nach der Behandlung sind nahezu 100 Prozent der Larven abgetötet.

B e i s p i e l 5

45 Tage alte Reispflanzen werden in Wagnertöpfen gezogen und in einer Menge von 10 ml/Topf mit einer 400-fach verdünnten wäßrigen Lösung der in Rezeptur 8 beschriebenen benetzbaren Pulver gespritzt. Hierauf werden die Töpfe mit einem zylindrischen Drahtnetz bedeckt, unter dem etwa 20 Larven von Blattschüpfen (*Cicadula sexnotata*) freigelassen werden. Einen Tag später sind mehr als 80 Prozent der Larven abgetötet.

### B e i s p i e l 6

Die in der Rezeptur 12 erhaltenen Stäubemittel werden gleichmäßig auf den Boden von Petrischalen mit einem Durchmesser von 14 cm in einer Menge von  $2 \text{ g/m}^2$  aufgebracht. Auf die Seitenwand wird Butter bis zu einem Abstand von etwa 1 cm vom Boden aufgeschmiert. 10 erwachsene Kakerlaken werden in die Petrischale gegeben. Nach 30 Minuten werden die Kakerlaken in eine frische Petrischale verbracht. In jedem Fall sind 3 Tage später mehr als 80 Prozent der Kakerlaken abgetötet.

### B e i s p i e l 7

Die in der Rezeptur 5 hergestellten Ölpräparate werden in einem Drehtisch nach Campbel (vgl. Soap and Sanitary Chemicals, Bd. 14, (1933), Nr. 6, S. 119) in einer Menge von 5 ml versprüht. 20 Sekunden später wird die Schließvorrichtung geöffnet, und 100 erwachsene orientalische Stubenfliegen (*Musca domestica vicina* Maquant) werden dem Nebel 10 Minuten ausgesetzt. Danach werden die Fliegen in einen anderen Käfig verbracht, in welchem ihnen Futter angeboten wird. Nach 24 Stunden sind mehr als 80 Prozent der Fliegen abgetötet.

### B e i s p i e l 8

Die gemäß Rezeptur 7 hergestellten Ölpräparate werden in einem würfelförmigen Glaskasten mit der Kantenlänge 70 cm, in welchem sich etwa 50 erwachsene orientalische Stubenfliegen befinden, in einer Menge von 0,7 ml und unter einem Druck von  $1,5 \text{ kg/cm}^2$  versprüht. 10 Minuten später sind mehr als 80 Prozent der Fliegen bewegungsunfähig gemacht.

### B e i s p i e l 9

Etwa 50 erwachsene Stechmücken (*Culex pipiens*) werden in einem würfelförmigen Glaskasten mit der Kantenlänge 70 cm freigelassen und mit den gemäß Rezeptur 6 hergestellten Ölpräparaten in einer Menge von 0,7 ml und unter einem Druck von  $1,5 \text{ kg/cm}^2$  besprüht. Innerhalb 10 Minuten sind mehr als 80 Prozent der Stechmücken bewegungsunfähig gemacht.

### B e i s p i e l 10

Ein Nylonnetz mit einer lichten Maschenweite von etwa 1 mm wird auf den unteren Teil eines Glaszylinders mit einem Durchmesser von 20 cm und einer Höhe von 20 cm aufgelegt. Auf dem oberen Teil des Glaszylinders wird Butter in einer Breite von etwa 3 cm aufgeschmiert. Sodann werden 20 erwachsene Kakerlaken in dem Glaszylinder freigelassen. Auf den Glaszylinder wird ein weiterer Glaszylinder der gleichen Größe und hierauf noch ein Glaszylinder mit einem Durchmesser von 20 cm und einer Höhe von 40 cm gestellt. Jeweils 0,5 ml der gemäß Rezeptur 7 hergestellten Ölspritzmittel wird vom oberen Zylinder unter einem Druck von  $0,75 \text{ kg/cm}^2$  versprüht. Danach wird der Glaszylinder verschlossen und stehengelassen. Innerhalb 30 Minuten sind mehr als 90 Prozent der Kakerlaken bewegungsunfähig gemacht und 3 Tage nach der Behandlung sind mehr als 90 Prozent der Kakerlaken abgetötet.

### B e i s p i e l 11

Die insektizide Aktivität der gemäß Rezeptur 10 hergestellten Aerosolpräparate gegenüber orientalischen Stubenfliegen wird in einer Peet-Grady-Kammer (vgl. Soap and Chemical Specialities

Blaschke (1965)) untersucht. Innerhalb 15 Minuten nach der Behandlung sind mehr als 80 Prozent der Stubenfliegen bewegungsunfähig gemacht und 1 Tag nach der Behandlung sind in jedem Fall mehr als 70 Prozent der Stubenfliegen abgetötet.

#### B e i s p i e l 12

Etwa 50 erwachsene Stechmücken (*Culex pipiens*) werden in einem würfelförmigen Glaskasten mit der Kantenlänge 70 cm freigelassen. In die Mitte des Bodens des Glaskastens wird ein Moskitowendel gelegt und an beiden Enden angezündet. Nach 20 Minuten sind mehr als 80 Prozent der Stechmücken bewegungsunfähig gemacht.

#### B e i s p i e l 13

Etwa 50 erwachsene Stechmücken (*Culex pipiens*) werden in einem würfelförmigen Glaskasten der Kantenlänge 70 cm freigelassen. In dem Glaskasten wird auf eine elektrische Heizplatte eine gemäß Rezeptur 11 hergestellte Asbestträucherplatte aufgelegt und erhitzt. Innerhalb 20 Minuten sind mehr als 90 Prozent der Stechmücken bewegungsunfähig gemacht.

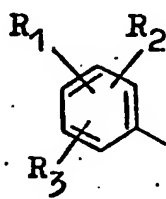


P a t e n t a n s p r ü c h e

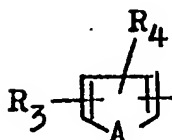
1. Substituierte Acetatverbindungen der allgemeinen Formel I



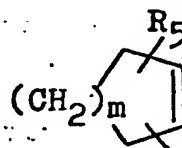
in der Y eine Gruppe der allgemeinen Formel II, III, IV oder V



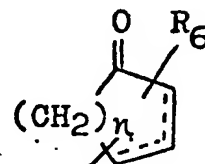
(II)



(III)



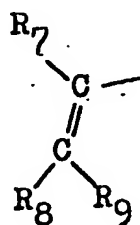
(IV)



(V)

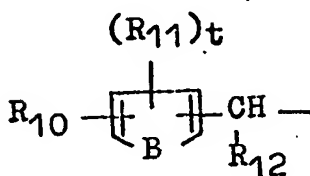
ist, in der  $R_1$  und  $R_2$  ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Cyan- oder Nitrogruppe, einen niederen Alkyl-, niederen Alkenyl-, niederen Alkinyl-, niederen Alkoxy-, niederen Alkoxyalkyl-, einen halogensubstituierten niederen Alkyl-, einen halogensubstituierten niederen Alkenyl-, einen halogensubstituierten niederen Alkinyl-, einen niederen Alkylmercapto- oder einen niederen Alkylsulfonylrest, einen Acyl-, Acyloxy-, niederen Alkoxycarbonyl-, niederen Alkenyloxycarbonyl- oder niederen Alkinyloxycarbonylrest oder zusammen eine Methylendioxy-, Tetramethylen- oder Trimethylengruppe,  $R_3$  und  $R_4$  ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Cyan- oder Nitrogruppe, einen niederen Alkyl-, niederen Alkenyl-, niederen Alkinyl-, niederen Alkoxy-, niederen Alkoxyalkyl-, einen halogensubstituierten niederen Alkyl-, einen halogensubstituierten niederen Alkenyl-, einen halogensubstituierten niederen Alkinyl-, einen niederen Alkylmercapto- oder niederen Alkylsulfonylrest, einen Acyl-, Acyloxy-, niederen Alkoxycarbonyl-, niederen Alkenyloxycarbonyl- oder nie-

deren Alkinyloxycarbonylrest, A ein Sauerstoff- oder Schwefelatom,  $R_5$  ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Cyan- oder Nitrogruppe oder einen niederen Alkylrest, m eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 3,  $R_6$  ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Cyan- oder Nitrogruppe oder einen niederen Alkylrest, n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 3 und die gestrichelte Linie in der Formel V eine Doppelbindung bedeutet, die isoliert oder konjugiert zur Carbonylgruppe steht, oder Y eine substituierte Äthylengruppe der allgemeinen Formel VI

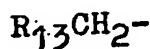


(VI)

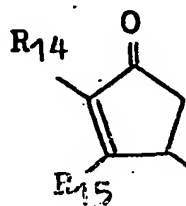
darstellt, in der die Reste  $R_7$ ,  $R_8$  und  $R_9$  Wasserstoffatome, niedere Alkyl-, niedere Alkenyl- oder niedere Alkinylreste, Halogenatome, Acyl- oder Acyloxyreste bedeuten, Z einen unverzweigten oder verzweigten niederen Alkylrest, einen niederen Alkenyl-, niederen Alkinyl- oder niederen Alkoxyrest, eine Cyangruppe, einen halogensubstituierten niederen Alkyl-, einen halogensubstituierten niederen Alkenyl- oder einen alicyclischen Rest mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet, X eine Gruppe der allgemeinen Formel VII, VIII, IX oder X



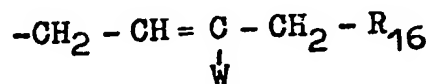
(VII)



(VIII)



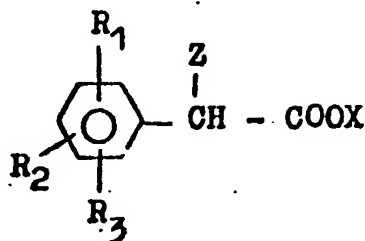
(IX)



(X)

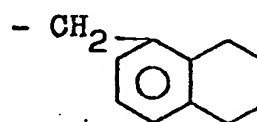
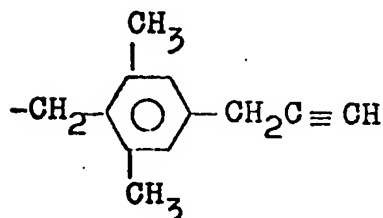
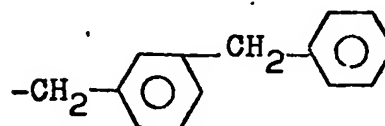
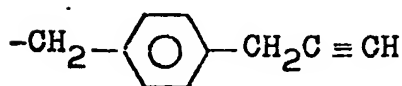
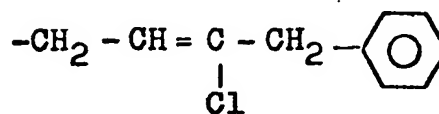
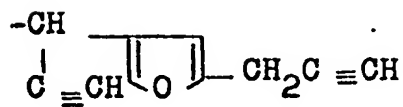
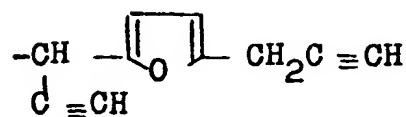
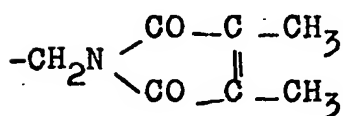
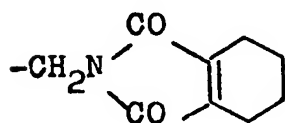
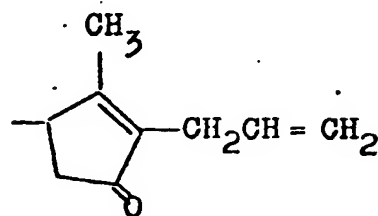
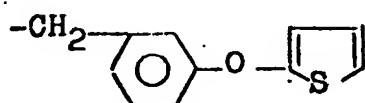
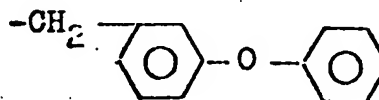
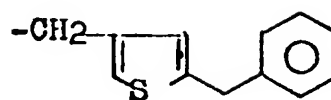
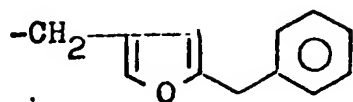
ist, in der  $R_{10}$  eine Allyl-, Propargyl-, Benzyl-, Thenyl-, Furylmethyl-, Phenoxy- oder Phenylmercaptogruppe,  $R_{11}$  ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Methyl- oder Trifluormethylgruppe oder  $R_{10}$  und  $R_{11}$  zusammen eine Trimethylen- oder Tetramethylengruppe bilden,  $R_{12}$  ein Wasserstoffatom, eine Äthynyl- oder Cyangruppe bedeutet,  $t$  den Wert 1 oder 2 hat,  $B$  ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Gruppe  $-CH=CH-$ ,  $R_{13}$  eine Phthalimid-, Thiophthalimid-, Di- oder Tetrahydrophthalimid- oder Dialkylmaleinimidgruppe,  $R_{14}$  eine Allyl-, Propargyl-, Benzyl- oder Alkadienylgruppe,  $R_{15}$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,  $R_{16}$  eine Phenyl-, Thienyl- oder Furylgruppe und  $W$  eine Methylgruppe oder ein Halogenatom bedeutet.

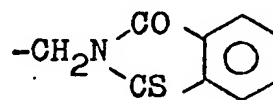
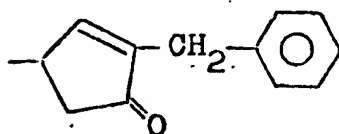
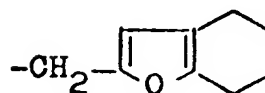
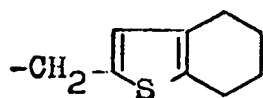
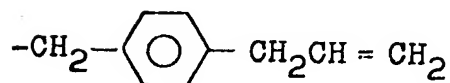
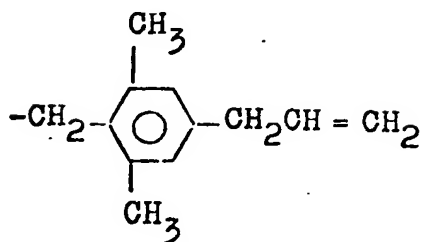
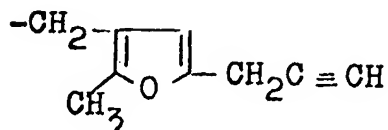
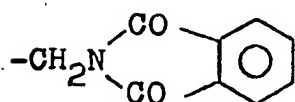
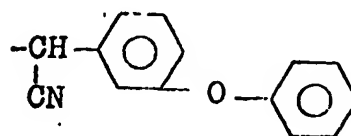
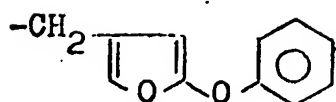
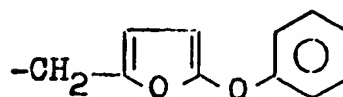
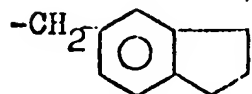
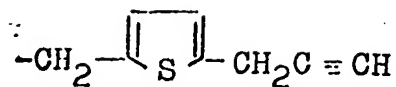
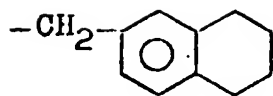
## 2. Acetatverbindungen der allgemeinen Formel

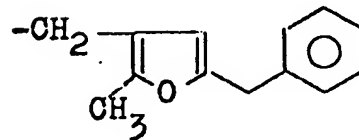
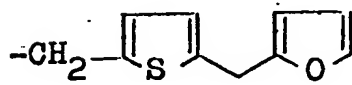
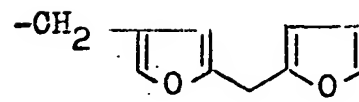
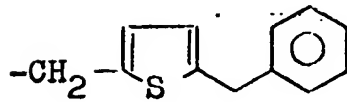
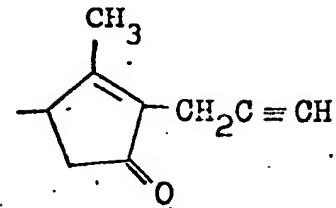
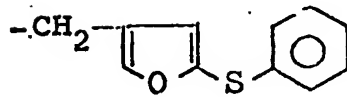
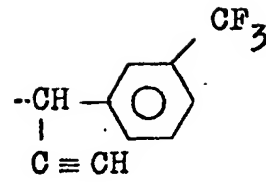
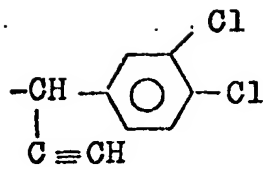


in der  $R_1$  ein Wasserstoffatom, eine Methoxy-, Äthoxy-, Acetoxy-, Methylsulfinyl-,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-, Trifluormethyl-, Allyl-, Acetyl-, Äthoxycarbonyl-, Methylendioxy-, Methylmercapto-, Trimethylen- oder Tetramethylengruppe, ein Chlor-, Fluor- oder Jodat, eine Isopropenyl-, Propargyl-, Methoxymethyl-, Äthoxymethyl-, Chloräthylen-, Chlorallyl-, Butyryl-, Butylmercapto-, Allyloxy-carbonyl-, Nitro- oder Methoxycarbonylgruppe,  $R_2$  ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom, eine Methyl- oder Methoxygruppe,  $R_3$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,  $Z$  eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-, Äthoxy-, Allyl-, Bromäthyl-, Cyclohexyl-, Cyclopropylmethyl-, Isopropenyl-, Propargyl-, Trifluormethyl- oder Cyan-

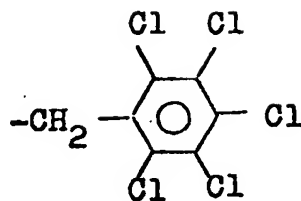
Gruppe und X eine Gruppe der Formel





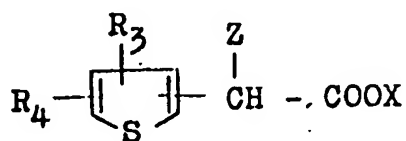


oder

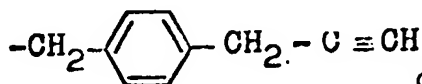
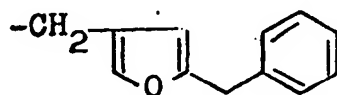
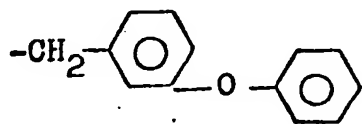


bedeutet.

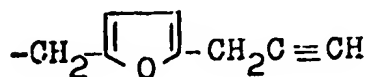
### 3. Acetatverbindungen der allgemeinen Formel



in der  $R_3$  ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Allyl-, Methoxycarbonyl- oder Acetylgruppe,  $R_4$  ein Wasserstoffatom, Z eine Äthyl-, Propyl- oder Allylgruppe und X eine Gruppe der Formel

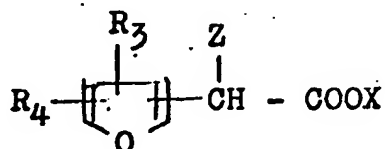


oder

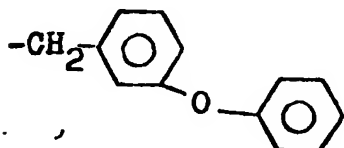
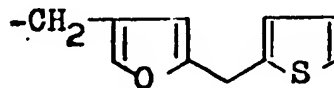
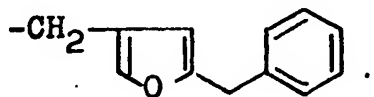


bedeutet.

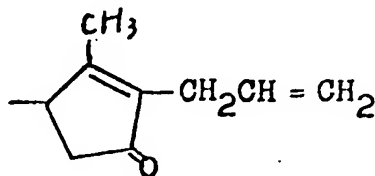
### 4. Acetatverbindungen der allgemeinen Formel



in der  $R_3$  ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Allyl-, Methoxycarbonyl- oder Butanoylgruppe,  $R_4$  ein Wasserstoffatom, Z eine Äthyl- oder Propylgruppe und X eine Gruppe der Formel

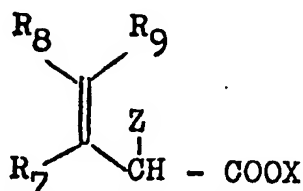


oder

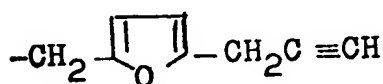
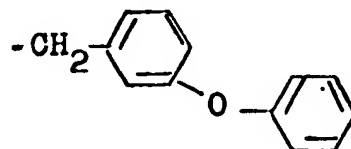
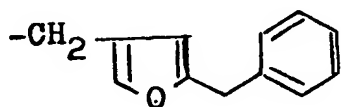


bedeutet.

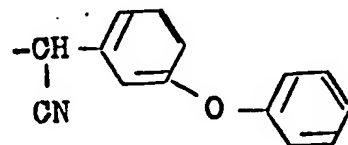
## 5. Acetatverbindungen der allgemeinen Formel



in der  $R_7$  ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Äthylgruppe,  $R_8$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,  $R_9$  eine Methylgruppe, Z einen  $C_1$ - $C_3$ -Alkylrest und X eine Gruppe der Formel

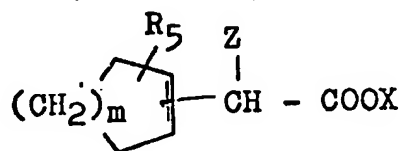


oder

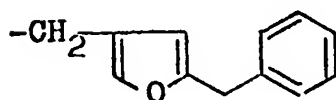
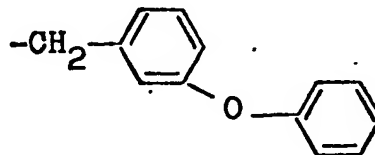
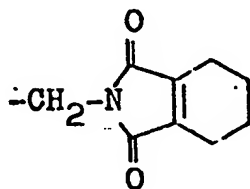


bedeutet.

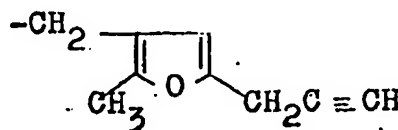
## 6. Acetatverbindungen der allgemeinen Formel



in der  $R_5$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, m eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2, Z eine Methyl-, Propyl-, Allyl- oder Propargylgruppe und X eine Gruppe der Formel



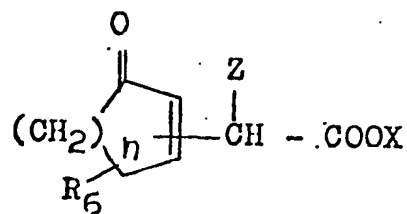
oder



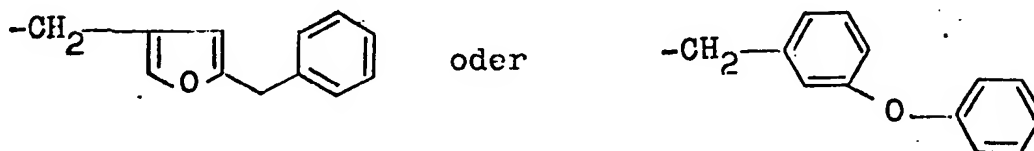
L bedeutet.



7. Acetatverbindungen der allgemeinen Formel

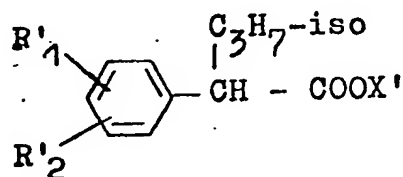


in der  $\text{R}_6$  eine Methylgruppe bedeutet,  $n$  den Wert 1 hat,  $Z$  eine Äthyl- oder Propylgruppe und  $X$  eine Gruppe der Formel

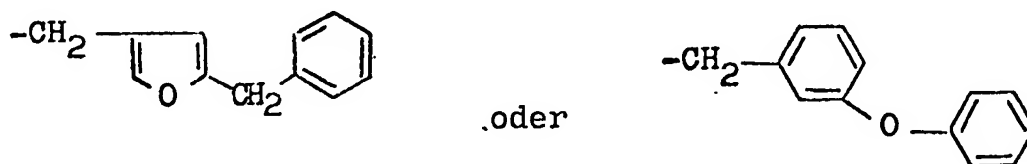


darstellt.

8. Acetatverbindungen der allgemeinen Formel

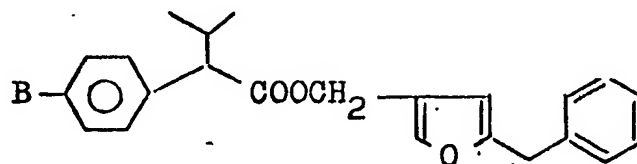


in der  $\text{R}'_1$  einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}'_2$  ein Wasserstoffatom oder  $\text{R}'_1$  und  $\text{R}'_2$  zusammen eine Methylendioxygruppe und  $X'$  eine Gruppe der Formel



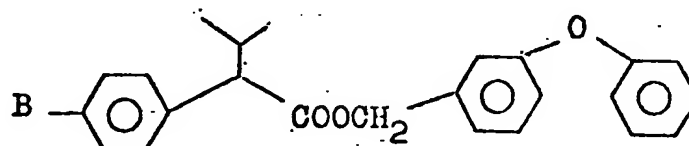
bedeutet.

9. Acetatverbindungen der allgemeinen Formel



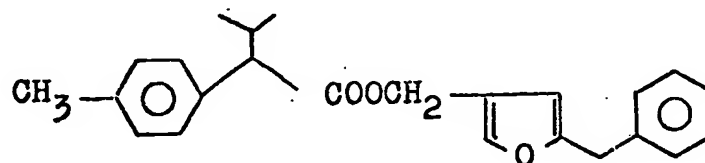
in der B ein Halogenatom, einen niederen Alkylrest oder eine Methoxygruppe bedeutet.

10. Acetatverbindungen der allgemeinen Formel

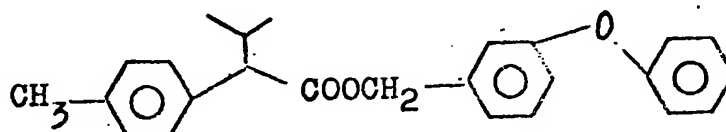


in der B ein Halogenatom, einen niederen Alkylrest oder eine Methoxygruppe bedeutet.

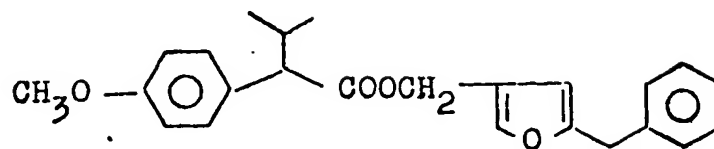
11. Verbindung der Formel



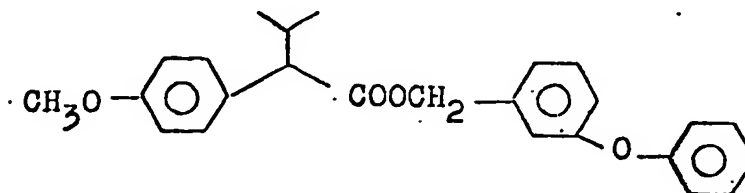
12. Verbindung der Formel



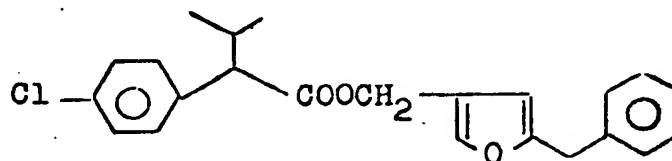
13. Verbindung der Formel



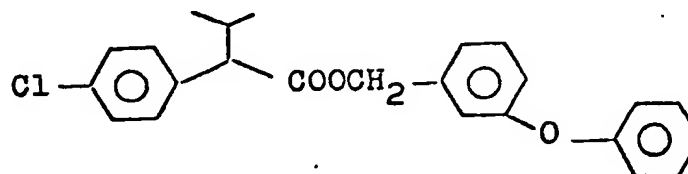
14. Verbindung der Formel



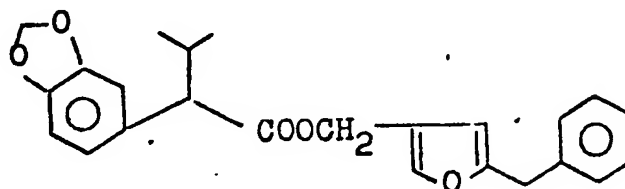
15. Verbindung der Formel



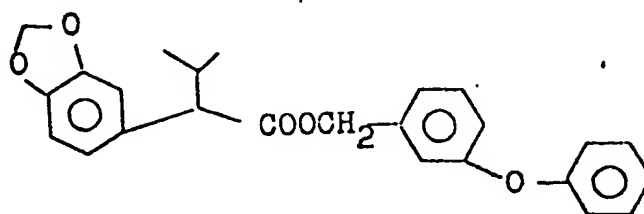
16. Verbindung der Formel



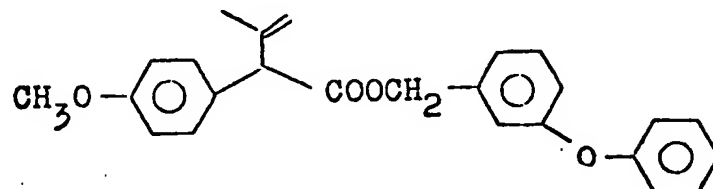
17. Verbindung der Formel



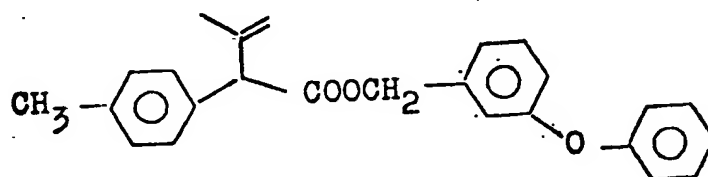
18. Verbindung der Formel



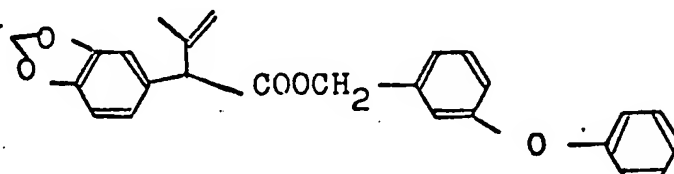
19. Verbindung der Formel



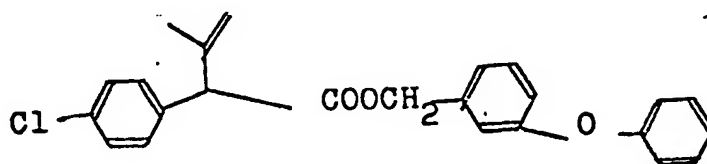
20. Verbindung der Formel



21. Verbindung der Formel



22. Verbindung der Formel



23. Verfahren zur Herstellung der substituierten Acetatverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Carbonsäure der allgemeinen Formel XI



in der Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, oder ihr reaktionsfähiges Derivat mit einem Alkohol der allgemeinen Formel XII



in der X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, oder dessen reaktionsfähiges Derivat umsetzt.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß man als reaktionsfähiges Derivat der Säure ein Säurehalogenid, Säureanhydrid, einen Ester eines Alkohols mit niedrigem Siedepunkt oder ein Alkalimetallsalz, Silbersalz oder das Salz einer tertiären Base verwendet.

25. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des Säurehalogenids mit dem Alkohol in Gegenwart eines Halogenwasserstoffacceptors bei Raumtemperatur durchführt.

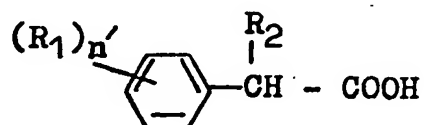
26. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des Esters der Säure mit einem Alkohol mit niedrigem Siedepunkt in Gegenwart einer Base als Katalysator durchführt.

- 145 -  
- 145 -

27. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß man als reaktionsfähiges Derivat des Alkohols ein Halogenid oder einen Sulfonsäureester verwendet.

28. Verwendung der substituierten Acetatverbindungen gemäß Anspruch 1 als Pestizide.

29. Substituierte Essigsäuren der allgemeinen Formel



in der  $R_1$  einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, einen unverzweigten oder verzweigten Alkoxyrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom oder eine Thiomethylgruppe bedeutet und zwei der Reste  $R_1$  eine Trimethylen-, Tetramethylen- oder Methylendioxygruppe bilden,  $n$  eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4 ist und  $R_2$  einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Allyl-, Propargyl- oder Isopropenylgruppe bedeutet.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**